

# Chapitre 1

## Simulations de systèmes chargés

**D**ÉCRIRE LE RÔLE joué par les interactions électrostatiques dans un phénomène où elles sont présentes est souvent une étape décisive dans la compréhension de la physique du système. La loi de Coulomb a une expression simple lorsque l'interaction a lieu dans le vide, mais elle devient plus difficile à exprimer dans un milieu présentant des inhomogénéités diélectriques. La prise en compte rigoureuse de ces inhomogénéités est importante, notamment pour les systèmes moléculaires (Perutz, 1979; Deserno et coll., 2001; Pincus et Safran, 1998). Des sujets actuels de grand intérêt pour les simulations de grands systèmes complexes en interaction électrostatique sont issus de la biophysique, comme l'étude de l'ADN (Gelbart et coll., 2000) ou la conformation des protéines (Sagui et Darden, 1999; Schlick et coll., 1999).

Nous commençons par rappeler quelques généralités utiles sur les interactions électrostatiques. Avant d'aborder la description des algorithmes de simulation les plus utilisés en physico-chimie, nous introduisons la notion de complexité numérique qui sera utile pour avoir une idée de l'efficacité d'un algorithme. Nous décrivons les méthodes de trame de particules, où l'espace est discrétisé, et les méthodes utilisant l'approche analytique d'Ewald. Enfin nous abordons les méthodes multipolaires qui utilisent la décomposition du potentiel électrostatique en harmoniques.

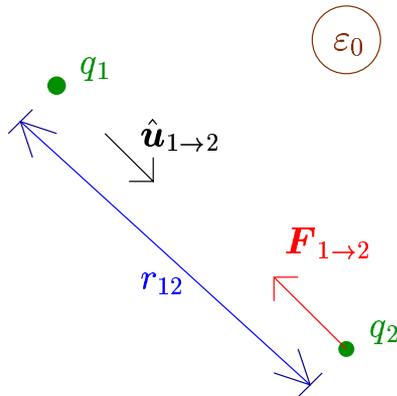


fig. 1.1: Force de Coulomb entre deux charges ponctuelles  $q_1$  et  $q_2$  dans le vide. Ici la force est attractive : les deux charges sont de signes opposés.

## 1.1 Rappels d'électrostatique

### 1.1.a La loi de Coulomb

Les phénomènes électrostatiques, connus depuis l'Antiquité, n'ont été compris que vers le début du XIX<sup>e</sup> siècle grâce aux travaux de Charles-Augustin Coulomb (1736–1806). Il a mis en évidence l'existence d'une force entre deux charges, puis a montré expérimentalement que dans le vide

$$\mathbf{F}_{1 \rightarrow 2} \propto \frac{q_1 q_2}{r_{12}^2} \hat{\mathbf{u}}_{1 \rightarrow 2}, \quad (\text{II-1.1})$$

où  $q_1$  et  $q_2$  sont les charges (dont l'unité du système international est le coulomb) et  $r_{12}$  la distance qui les sépare (voir figure 1.1). L'énergie d'interaction électrostatique dans le vide entre deux charges se déduit de la loi de Coulomb par simple intégration

$$E_{\text{Coulomb}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}. \quad (\text{II-1.2})$$

L'énergie électrostatique est souvent exprimée sous la forme

$$E = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-1.3})$$

où  $\rho$  est la densité de charges et  $\phi$  le *potentiel électrostatique*.

La valeur de  $\epsilon$  peut changer avec le milieu dans lequel on fait l'expérience. Ainsi pour l'air  $\epsilon_{\text{air}} \simeq 1,0005 \epsilon_0$ , et pour l'eau  $\epsilon_{\text{eau}} \simeq 78,5 \epsilon_0$ . On voit sur ces deux exemples que la valeur de  $\epsilon$  varie de plusieurs ordres de grandeur. Par exemple si l'on a de la vapeur d'eau à la pression de vapeur saturante,  $\epsilon$  varie d'un facteur de l'ordre de 80

sur l'échelle de longueur de la taille d'une gouttelette. Dans les milieux hétérogènes, où la permittivité diélectrique dépend de la position  $\varepsilon(\mathbf{r})$ , la loi de Coulomb ne s'applique plus, et l'expression de l'énergie (II-1.2) doit être modifiée. En revanche l'expression locale de l'énergie (II-1.3) reste correcte. On peut l'exprimer en fonction du champ électrostatique  $\mathbf{E}$

$$E = \frac{1}{2} \int \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r} \quad (\text{II-1.4})$$

et on l'interprète en disant que  $\frac{1}{2}\varepsilon\mathbf{E}^2$  est une densité d'énergie.

## 1.2 La notion de complexité numérique

### 1.2.a Définition

L'évolution du temps de calcul d'une simulation en fonction de la taille des données se mesure avec la notion de *complexité* numérique. La complexité d'un algorithme prenant en compte  $N$  données est le nombre d'opérations élémentaires que l'ordinateur doit effectuer pour trouver les résultats. Une opération élémentaire est une opération algébrique, ou la lecture ou l'écriture d'un nombre sur un support par exemple. On exprime cette complexité sous la forme  $\mathcal{O}(f(N))$  où  $f(N)$  est une fonction. En général on ne donne que le terme dominant. La complexité numérique est utile pour déterminer la rapidité d'un calcul mais cette rapidité dépend de la machine sur laquelle on effectue le calcul. On suppose juste que le temps de calcul est *proportionnel* à la complexité. Ainsi la constante de proportionnalité n'a pas d'importance puisqu'elle doit être mesurée pour chaque ordinateur.

### 1.2.b Exemple

La complexité du calcul de l'énergie d'un système chargé de  $N$  particules en utilisant la formule (II-1.2) pour chaque paire de charges est en  $\mathcal{O}(N^2)$  car il y a  $N(N-1)/2$  paires. Un tel calcul est long et il faut utiliser une méthode de calcul plus adaptée. La recherche de telles méthodes est très importante pour progresser dans la physique des systèmes chargés. Dans la section suivante, nous allons présenter plusieurs méthodes de calcul plus efficaces que la méthode naïve d'addition d'énergie d'interaction de paires. On verra alors qu'elles ont toutes leurs avantages et leurs inconvénients.

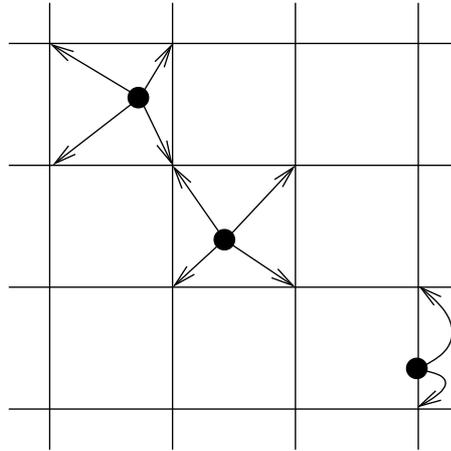


fig. 1.2: Répartition de charges sur un réseau à deux dimensions. Chaque maille reçoit une charge virtuelle dépendant de la position de la charge à répartir. Dans cette méthode, on doit garder en mémoire pour chaque charge sa position « réelle » et la répartition sur le réseau.

### 1.3 Quelques algorithmes usuels

Nous nous donnons de façon générale un système de dimension 3 composé de  $N$  particules ponctuelles numérotées de 1 à  $N$  dont on veut étudier le comportement physique en faisant une simulation numérique. La plupart des méthodes de simulation numérique calculent la force exercée sur chaque particule et intègrent les équations du mouvement. On appelle cette technique la dynamique moléculaire. Il faut contrôler que l'intégration des équations ne modifie pas le volume dans l'espace des phases, pour s'affranchir des instabilités numériques. La méthode de Monte-Carlo consiste quant à elle à explorer l'ensemble des configurations avec une dynamique markovienne. Cette méthode est moins sensible aux instabilités numériques.

#### 1.3.a Les trames

La résolution de l'équation de Poisson est très rapide dans l'espace de Fourier puisqu'elle s'écrit simplement

$$\mathbf{k}^2 \tilde{\phi} = \frac{\tilde{\rho}}{\varepsilon}. \quad (\text{II-1.5})$$

Une méthode de résolution consiste alors à calculer la transformée de Fourier de  $\rho$ , trouver  $\tilde{\phi}$  et prendre la transformée de Fourier inverse. Ensuite on en déduit facilement l'énergie grâce à la formule (II-1.3). La transformation de Fourier rapide (FFT) permet de calculer de façon optimale la transformée de Fourier pour un système

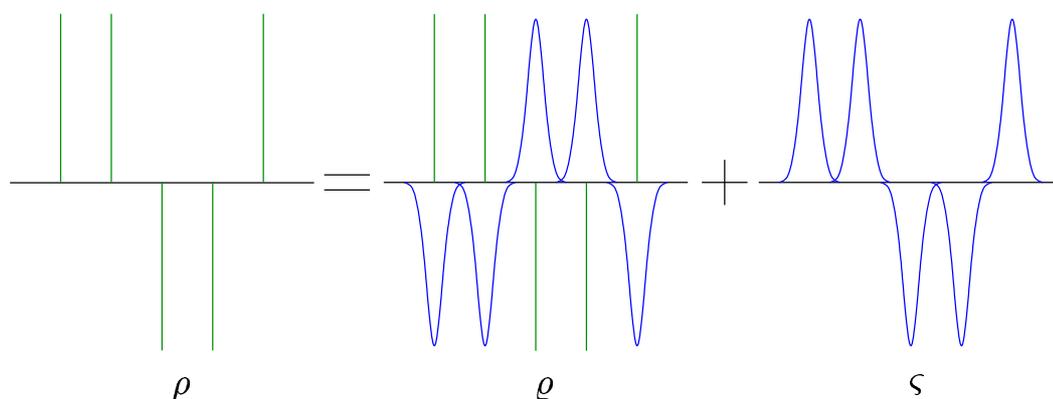


fig. 1.3: *Illustration de la méthode des sommes d'Ewald par écrantage. La droite horizontale de chaque terme représente la coordonnée d'espace. L'ordonnée représente la densité de charge. Les charges ponctuelles sont représentées comme des traits verticaux pleins. Les distributions gaussiennes sont schématisées par les « cloches ».*

discret (en  $\mathcal{O}(N \ln N)$ ). Pour passer d'un ensemble de charges ayant des positions continues à un système où les charges sont disposées sur un réseau on effectue un interpolation, illustrée sur la figure 1.2. On résout l'équation de Poisson grâce à la FFT (Hockney et Eastwood, 1981). Ces méthodes sont dites sur trame\*. On utilise aujourd'hui le plus souvent une méthode combinant le potentiel courte-distance calculé avec la loi de Coulomb au potentiel grande distance calculé avec la transformée de Fourier (« particle-particle particle-mesh » ou PPPM). Sa complexité est d'ordre  $\mathcal{O}(N \ln N)$ .

### 1.3.b Les sommes d'Ewald

Le principe des sommes d'Ewald consiste à séparer le terme en  $1/r$  de l'énergie électrostatique en deux termes : un terme à courte portée et un terme à longue portée calculé par transformée de Fourier (Ewald, 1921). On utilise principalement cette méthode de sommation dans des simulations de systèmes chargés avec conditions aux limites périodiques. On ne s'affranchit pas pour autant des conditions aux bords.

Deux méthodes sont utilisées : l'écrantage des interactions obtenu à l'aide d'une distribution gaussienne que l'on ajoute puis enlève autour de chaque charge (voir la figure 1.3) et la limitation du nombre de copies de la cellule initiale à un nombre grand mais fini. Dans ce dernier cas il faut tenir compte de la polarisation  $\mathbf{P}$  d'une cellule. La complexité optimale d'un algorithme utilisant les sommes d'Ewald a été calculée récemment, elle est de  $\mathcal{O}(N^{3/2})$  (Perram et coll., 1988; Frenkel et Smit,

---

\* « mesh » en anglais

2002). Une méthode dérivée est la méthode « particule–trame d’Ewald » (PME) qui utilise des trames pour calculer la transformée de Fourier (Darden et coll., 1993).

### 1.3.c Les méthodes de multipôles

#### *Le calcul parallèle*

L’arrivée d’ordinateurs multiprocesseurs puissants a poussé la communauté des numériciens à chercher des algorithmes facilement parallélisables, c’est-à-dire tels que l’on peut répartir sur plusieurs processeurs indépendants qui ne communiquent entre eux qu’une faible partie du temps pendant le calcul. La méthode de calcul d’interaction de paire ne permet pas de faire de la parallélisation car il faut que chaque charge soit associée avec toutes les autres et en permanence avoir accès à toutes les informations. De même on remarque que la transformation de Fourier de la distribution de charges  $\tilde{\rho}$  est calculée à partir des positions et des valeurs de toutes les charges, ce qui oblige à utiliser toutes les données simultanément. Les architectures modernes des ordinateurs multiprocesseurs ne sont pas adaptées à ce calcul\*. Cette constatation nous fait comprendre que ni la méthode d’Ewald ni les méthodes utilisant la transformée de Fourier ne sont adaptées au calcul parallèle.

#### *Principe des méthodes multipolaires*

Les méthodes qui sont utilisées avec les ordinateurs multiprocesseurs sont souvent multipolaires. Leur principe est le suivant : on découpe l’espace en différentes cellules et on attribue un processeur pour chaque zone. Ensuite chaque processeur calcule le potentiel  $\phi$  comme la somme de deux termes

$$\phi = \phi_{\text{proche}} + \phi_{\text{loin}} \quad (\text{II–1.6})$$

où  $\phi_{\text{proche}}$  est le potentiel créé par les charges de sa zone et des voisines ; son calcul utilise simplement la formule de Coulomb. Le potentiel  $\phi_{\text{loin}}$  est calculé comme une somme de contributions multipolaires des cellules se situant à une distance donnée de la cellule initiale (voir la figure 1.4). On établit ainsi une hiérarchie dans les cellules (Barnes et Hut, 1986). L’originalité de la méthode des multipôles rapide (FMM), est l’introduction de formules de translation du développement multipolaire (Greengard et Rokhlin, 1987). Les progrès récents de la méthode des multipôles rapides consistent à trouver des formules de translation de plus en plus efficaces (Sagui et Darden, 1999). La complexité de l’algorithme FMM est de  $\mathcal{O}(N)$ . Il souffre d’une limitation importante car il est sujet à des instabilités numériques liées à la

---

\* Contrairement aux ordinateurs multiprocesseurs plus anciens, comme la « connection–machine » dont la topologie était un hypercube à 11 dimensions. Aujourd’hui les topologies des supercalculateurs sont les mêmes que celle de l’espace direct : toriques à 3 dimensions.

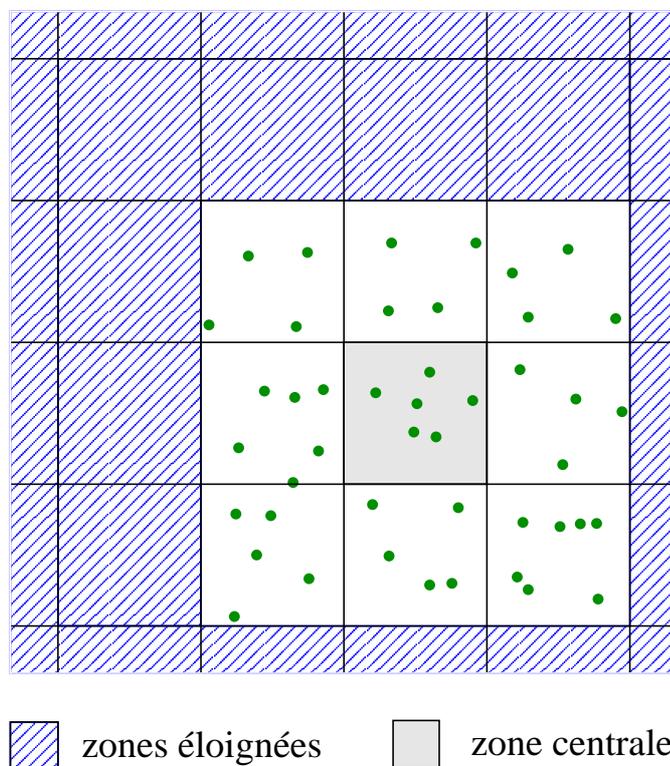


fig. 1.4: *Principe de découpage des méthodes multipolaires: on découpe l'espace en zones de différente hiérarchie. Chaque processeur effectue le calcul sur une zone. Les zones grisée et blanches sont le premier niveau, les zones hachurées le deuxième.*

précision. Le préfacteur de la complexité pour une bonne précision est grand, ce qui rend cette méthode peu intéressante (Greengard et Rokhlin, 1997). La complexité de manipulation des formules d'expansion en multipôles rend la programmation de ces méthodes très technique et longue ce qui constitue à notre avis une limitation à prendre en considération lors du choix d'un algorithme de calcul numérique.

## 1.4 Les nouveaux défis

Les simulations de systèmes coulombiens sont un enjeu pour l'avenir. D'importants programmes de recherches font appel à ces techniques. Le nouveau défi, lancé par la firme IBM pour montrer les capacités de ses ordinateurs, consiste à programmer le problème de conformation des protéines en solution sur une machine de 130.000 processeurs en parallèle: c'est le projet « blue gene ». Le CEA de Saclay s'est doté lui aussi d'un supercalculateur dans le but d'effectuer des simulations de protéines.

Quel algorithme de simulation doit-on utiliser sur de telles machines? Ce chapitre a mis en évidence le fait que la complexité numérique des algorithmes peut être diminuée, mais pour cela, il faut augmenter à chaque fois la complexité de l'écriture du programme lui-même. Les améliorations récentes de ces méthodes consistent à combiner plusieurs techniques comme par exemple la méthode trame de particules–Ewald (PME), ou la simulation d'un milieu diélectrique inhomogène en ajoutant des particules qui agissent sur le champ électrique. Toutes ces améliorations portent sur la précision et la généralité du calcul, mais pas sur la simplicité de programmation.

Dans le chapitre suivant, nous montrons comment prendre en compte les effets diélectriques à l'aide d'un modèle *local* d'évolution, où chaque point du système ne communique qu'avec ses voisins. Nous verrons de plus qu'un tel modèle permet de calculer la statistique d'un système chargé avec une complexité d'ordre  $\mathcal{O}(N)$  et que l'écriture du programme est d'une complexité modérée.