Devoir à la maison N°2

Le modèle de Lennard-Jones cherche à décrire les coordonnées des atomes qui forment une molécule d'énergie minimale. La force d'interaction entre deux atomes distants d'une longueur r est décrite par le potentiel radial de Van der Waals

$$\forall r > 0,\ V(r) = \frac{1}{r^{12}} - \frac{2}{r^6}.$$

L'énergie potentielle d'une molécule formée de N atomes situés aux positions $(X_1, \ldots, X_N) \in (\mathbb{R}^3)^N$ est donc égale à

$$LJ_N(X_1, \ldots, X_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} V\big(\|X_i - X_j\|\big),$$

où $\| \cdot \|$ désigne la norme euclidienne canonique de $\mathbb{R}^3$. La configuration la plus stable de la molécule correspond à un minimum global de cette énergie potentielle. Le problème de Lennard-Jones que nous allons étudier de façon théorique, puis numérique, consiste à déterminer cette configuration minimale.

1 Existence des configurations minimales

Nous commençons par déterminer l'existence d'un minimiseur global du problème de Lennard-Jones quel que soit l'entier $N \geq 2$.

1.a. Vérifier que le potentiel de Van der Waals V est bien défini et de classe $\mathcal{C}^\infty$ sur $]0, +\infty[$, et qu'il admet un unique minimum égal à -1 en $r = 1$.

b. Soit

$$\Omega_N = \big\{(X_1, \ldots, X_N) \in (\mathbb{R}^3)^N \text{ t.q. } \forall 1 \leq i < j \leq N,\ X_i \neq X_j\big\}.$$

Vérifier que l'ensemble Ω_N est ouvert dans $(\mathbb{R}^3)^N$.

c. Montrer que l'énergie potentielle LJ_N est bien définie et de classe $\mathcal{C}^\infty$ sur l'ouvert Ω_N, avec

$$\begin{cases} \forall X = (X_1, \ldots, X_N) \in \Omega_N, \\ \forall H = (H_1, \ldots, H_N) \in (\mathbb{R}^3)^N, \end{cases} \quad dLJ_N(X)(H) = \sum_{j=1}^N \big\langle \nabla_j LJ_N(X), H_j \big\rangle,$$

où

$$\nabla_j LJ_N(X) = \sum_{i \neq j} \frac{V'(\|X_i - X_j\|)}{\|X_i - X_j\|} \big(X_j - X_i\big),$$

et $\langle \cdot, \cdot \rangle$ désigne le produit scalaire canonique de $\mathbb{R}^3$.

2.a. Vérifier que

$$\mathcal{J}_N = \inf_{X \in \Omega_N} LJ_N(X) \geq -\frac{N(N-1)}{2}.$$

b. En déduire que l'énergie potentielle LJ_2 possède un minimiseur global $(X_1^*, X_2^*) \in \Omega_2$ qui satisfait

$$\|X_1^* - X_2^*\| = 1.$$

Ce minimiseur est-il unique ?

c. Montrer que l'énergie potentielle LJ_3 possède un minimiseur global $(X_1^*, X_2^*, X_3^*) \in \Omega_3$ tel que les positions X_1^*, X_2^* et X_3^* des trois atomes forment un triangle équilatéral.

d. L'énergie potentielle LJ_4 possède-t-elle un minimiseur global $(X_1^*, X_2^*, X_3^*, X_4^*) \in \Omega_4$? Si oui, quelle est la forme des positions X_1^*, X_2^*, X_3^* et X_4^* ?

Nous raisonnons désormais par récurrence et supposons avoir établi que, quelque soit $2 \leq p \leq N-1$, il existe une configuration minimale $Y^{(p)} \in \Omega_p$ tel que

$$\mathcal{J}_p = LJ_p(Y^{(p)}).$$

3.a. Soit $1 \leq p \leq N-1$. Considérons un vecteur $X = (U, V) \in \Omega_N$ tel que $U \in \Omega_p$, $V \in \Omega_{N-p}$, et

$$\forall 1 \leq i \leq p, \, \forall 1 \leq j \leq N-p, \, \|U_i - V_j\| \geq 1.$$

Montrer que

$$LJ_N(X) < \begin{cases} LJ_{N-1}(V) \text{ si } p = 1, \\ LJ_{N-1}(U) \text{ si } p = N-1, \\ LJ_p(U) + LJ_{N-p}(V), \text{ sinon.} \end{cases}$$

b. Pour $X \in \Omega_N$ et $Z \in \mathbb{R}^3$, nous posons

$$T_Z(X) = \big(X_1 - Z, X_2 - Z, \ldots, X_N - Z\big).$$

Vérifier que le vecteur $T_Z(X)$ appartient à l'ouvert Ω_N, puis que l'énergie potentielle LJ_N est invariante par translation, soit que

$$LJ_N(T_Z(X)) = LJ_N(X).$$

c. En déduire que

$$\mathcal{J}_N < LJ_{N-1}(Y^{(N-1)}), \quad \text{et} \quad \forall 2 \leq p \leq N-2, \, \mathcal{J}_N < LJ_p(Y^{(p)}) + LJ_{N-p}(Y^{(N-p)}).$$

d. Conclure que

$$\forall 1 \leq p \leq N-1, \, \mathcal{J}_N < \mathcal{J}_p + \mathcal{J}_{N-p},$$

où nous avons posé $\mathcal{J}_1 = 0$.

4.a. Montrer qu'il existe une suite $(X^{(n)})_{n \geq 0}$ de Ω_N telle que

$$\forall n \geq 0, \, X_1^{(n)} = 0, \quad \text{et} \quad \mathcal{J}_N \leq LJ_N\big(X^{(n)}\big) \leq \mathcal{J}_N + \frac{1}{2^n}.$$

b. Vérifier que

$$\forall n \geq 0, \, \forall 1 \leq i < j \leq N, \, V\big(\|X_j^{(n)} - X_i^{(n)}\|\big) \leq \mathcal{J}_N + \frac{N(N-1)}{2}.$$

c. En déduire qu'il existe un nombre strictement positif ρ_N tel que

$$\forall n \geq 0,\ \forall 1 \leq i < j \leq N,\ \left\| X_j^{(n)} - X_i^{(n)} \right\| \geq \rho_N.$$

Nous cherchons à établir la convergence de la suite minimisante $(X^{(n)})_{n\geq 0}$ à extraction près.

5.a. Montrer qu'il existe des extractions $\phi_2 : \mathbb{N} \to \mathbb{N}$, $\phi_3 : \mathbb{N} \to \mathbb{N}$, ..., et $\phi_N : \mathbb{N} \to \mathbb{N}$ telles que, quel que soit l'entier $2 \leq j \leq N$, ou bien la suite $(X_j^{(\phi_2 \circ \phi_3 \circ \ldots \circ \phi_j(n))})_{n\geq 0}$ est convergente de limite $X_j^\infty \in \mathbb{R}^3$, ou bien

$$\left\| X_j^{(\phi_2 \circ \phi_3 \circ \ldots \circ \phi_j(n))} \right\| \underset{n\to+\infty}{\to} +\infty.$$

b. Nous considérons l'extraction $\varphi : \mathbb{N} \to \mathbb{N}$ définie par

$$\forall n \geq 0,\ \varphi(n) = \phi_2 \circ \phi_3 \circ \ldots \circ \phi_N(n),$$

et notons

$$I = \left\{ 2 \leq j \leq N \text{ t.q. la suite } (X_j^{(\varphi(n))})_{n\geq 0} \text{ est convergente de limite } X_j^\infty \right\},$$

et

$$J = \left\{ 2 \leq j \leq N \text{ t.q. } \left\| X_j^{(\varphi(n))} \right\| \underset{n\to+\infty}{\to} +\infty \right\}.$$

Vérifier que les cardinaux $p = \text{Card}(I)$ et $q = \text{Card}(J)$ satisfont

$$N - 1 = p + q.$$

c. Notons

$$I = \left\{ i_1, \ldots, i_p \right\}, \quad \text{et} \quad J = \left\{ j_1, \ldots, j_{N-p-1} \right\}.$$

Vérifier que

$$LJ_N\left(X^{(\varphi(n))}\right) - LJ_{p+1}\left(0, X_{i_1}^{(\varphi(n))}, \ldots, X_{i_p}^{(\varphi(n))}\right) - LJ_{N-p-1}\left(X_{j_1}^{(\varphi(n))}, \ldots, X_{j_{N-p-1}}^{(\varphi(n))}\right) \underset{n\to+\infty}{\to} 0.$$

d. Montrer que

$$\mathcal{J}_N \geq \mathcal{J}_{p+1} + \mathcal{J}_{N-p-1}.$$

e. En déduire que

$$p = N - 1.$$

f. Conclure que, quel que soit l'entier $N \geq 2$, il existe une configuration minimale $Y^{(N)} \in \Omega_N$ telle que

$$\mathcal{J}_N = LJ_N\left(Y^{(N)}\right).$$

2 Méthode de la plus forte pente

Afin de déterminer numériquement les possibles configurations minimales du problème de Lennard-Jones, nous employons la méthode de la plus forte pente. Nous considérons une fonction $F \in \mathcal{C}^1(\mathbb{R}^M, \mathbb{R})$, qui est minorée sur $\mathbb{R}^M$, et dont le gradient ∇F est globalement lipschitzien sur $\mathbb{R}^M$, soit tel qu'il existe un nombre $C > 0$ tel que

$$\forall (X, Y) \in (\mathbb{R}^M)^2,\ \|\nabla F(Y) - \nabla F(X)\| \leq C \|X - Y\|.$$

Afin de calculer une valeur approchée des possibles minimiseurs globaux de la fonction F, nous cherchons à déterminer ses points critiques $Z_* \in \mathbb{R}^M$. Dans ce but, nous choisissons une condition initiale $Z_0 \in \mathbb{R}^M$, puis considérons la suite $(Z_p)_{p \geq 0}$ définie par la formule de récurrence

$$\forall p \geq 0,\ Z_{p+1} = \begin{cases} Z_p, & \text{si } \nabla F(Z_p) = 0, \\ Z_p - \alpha_p \nabla F(Z_p), & \text{si } \nabla F(Z_p) \neq 0. \end{cases}$$

Les pas $\alpha_p > 0$ dans cette formule sont déterminés suivant un principe de recherche linéaire par rebroussement. Étant donné un pas initial $a > 0$ et une raison $0 < \rho < 1$, il s'agit de poser

$$\alpha_p = a\, \rho^\ell,$$

où ℓ est le plus petit entier positif tel que la condition d'Armijo

$$F\big(Z_p - \alpha_p \nabla F(Z_p)\big) < F\big(Z_p\big) - \beta \alpha_p \big\|\nabla F(Z_p)\big\|^2,$$

soit satisfaite pour un nombre $0 < \beta < 1$. Nous commençons par vérifier que le pas α_p est bien défini.

1. Soit $Z \in \mathbb{R}^M$ tel que

$$\nabla F(Z) \neq 0.$$

a. Vérifier que

$$\forall \alpha > 0,\ F\big(Z - \alpha \nabla F(Z)\big) = F(Z) - \alpha \big\|\nabla F(Z)\big\|^2 - \alpha \int_0^1 \big\langle \nabla F\big(Z - \alpha t \nabla F(Z)\big) - \nabla F(Z), \nabla F(Z) \big\rangle\, dt.$$

b. En déduire que

$$\forall 0 < \alpha < \frac{2(1-\beta)}{C},\ F\big(Z - \alpha \nabla F(Z)\big) < F(Z) - \beta \alpha \big\|\nabla F(Z)\big\|^2.$$

c. Conclure que la suite $(Z_p)_{p \geq 0}$ est bien définie et que, lorsque $\nabla F(Z_p) \neq 0$, le pas α_p satisfait

$$\alpha_p \geq \min\Big\{a, \frac{2\rho(1-\beta)}{C}\Big\}.$$

2.a. Vérifier que la suite $(F(Z_p))_{p \geq 0}$ est décroissante.

b. En déduire que la suite $(F(Z_p))_{p \geq 0}$ est convergente.

c. Conclure que

$$\nabla F(Z_p) \underset{p \to +\infty}{\to} 0.$$

Dans le cas général, le résultat précédent ne garantit pas la convergence de la suite $(Z_p)_{p\geq 0}$, même à extraction près. Néanmoins, lorsque cette suite converge vers une limite $Z_* \in \mathbb{R}^M$, cette limite est un point critique de la fonction F, puisque par continuité de la fonction ∇F, et par la question 2.c,

$$\nabla F(Z_*) = 0.$$

Notons que cette dernière affirmation ne garantit pas non plus que la limite Z_* soit un minimum global de la fonction F, ce qu'il faut encore vérifier.

3 Aspect numérique

Nous vérifions cependant numériquement que la méthode de la plus forte pente permet de déterminer les configurations minimales du problème de Lennard-Jones pour $N = 3$ et $N = 4$.

1.a. Définir la fonction de Van der Waals V donnée par

$$\forall r > 0,\, V(r) = \frac{1}{r^{12}} - \frac{2}{r^6},$$

sa dérivée V', et les tracer sur l'intervalle $[0,8;2]$.

b. Soit $N \geq 2$. Écrire une fonction qui prend en entrée un vecteur $X = (X_1, \dots, X_N) \in \Omega_N$ et renvoie la valeur de la fonctionnelle de Lennard-Jones en ce vecteur

$$LJ_N(X) = \sum_{1\leq i<j\leq N} V\big(\|X_j - X_i\|\big).$$

c. Écrire une fonction qui prend en entrée un vecteur $X = (X_1, \dots, X_N) \in \Omega_N$ et renvoie le gradient de la fonctionnelle de Lennard-Jones ∇LJ_N en ce vecteur

$$\forall 1 \leq i \leq N, \forall k \in \{-2,-1,0\}, \big[\nabla LJ_N(X)\big]_{3i+k} = \sum_{j\neq i} \frac{x_{3i+k} - x_{3j+k}}{\|X_i - X_j\|} V'\big(\|X_i - X_j\|\big).$$

d. Vérifier le fonctionnement de ces deux fonctions sur un exemple bien choisi.

2.a. Soit $\rho = 0,3$ et $\beta = 0,0001$. Écrire une fonction qui prend en entrée un vecteur $X = (X_1, \dots, X_N) \in \Omega_N$ et renvoie un nombre $\alpha > 0$ tel que

$$LJ_N\big(X - \alpha \nabla LJ_N(X)\big) < LJ_N(X) - \beta\alpha \big\|\nabla LJ_N(X)\big\|^2.$$

b. Écrire une fonction qui prend entrée un entier $N \geq 2$ et une erreur $\varepsilon > 0$, et renvoie une valeur approchée à ε près du minimum de la fonctionnelle de Lennard-Jones LJ_N par la méthode de la plus forte pente.

c. Vérifier le fonctionnement de cette fonction lorsque $N = 3$ et $N = 4$.

Bibliographie. Agrégation externe de mathématiques. Épreuve de modélisation. Option B : calcul scientifique. Session 2009.