

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

présentée par

Vincent Ballenegger

**Traitement exact de la longue portée des interactions  
coulombiennes dans les systèmes chargés : développements  
méthodologiques et applications**

Soutenance le 22 novembre 2013  
devant le jury composé de

|                      |  |            |
|----------------------|--|------------|
| Angel ALASTUEY       | Directeur de recherche à l'ENS de Lyon                 | Examineur  |
| Bernard BERNU        | Directeur de recherche à l'Université de Paris 6       | Rapporteur |
| Michel DEVEL         | Professeur à l'ENSMM à Besançon                        | Rapporteur |
| Christian HOLM       | Professeur à l'Université de Stuttgart                 | Examineur  |
| Philippe HÜNENBERGER | Professeur à l'ETH de Zürich                           | Rapporteur |
| Martial MAZARS       | Professeur agrégé HDR à l'Université de Paris-Sud      | Examineur  |
| Sylvain PICAUD       | Directeur de recherche à l'Université de Franche-Comté | Examineur  |
| Emmanuel TRIZAC      | Professeur à l'Université de Paris-Sud                 | Président  |



# Avant-propos

Ce mémoire d'habilitation porte sur des travaux de recherche réalisés entre fin 2002 et 2012, c'est-à-dire après la soutenance de ma thèse [21] en mai 2002 à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. J'ai mené ces recherches à l'Université de Cambridge (séjour post-doctoral de sept. 2002 à août 2004), puis à l'Université de Mayence (séjour post-doctoral d'octobre 2004 à janvier 2005), et finalement à l'Université de Franche-Comté depuis février 2005.

Les résultats présentés ici sont le fruit de collaborations avec les personnes suivantes :

- Partie A chapitre 3 A. Alastuey (Lyon), F. Cornu (Paris), Ph. Martin (Lausanne)
- Partie B chapitre 2 C. Holm, A. Arnold, O. Lenz (Stuttgart)  
J. J. Cerdà (Palma de Majorque)
- chapitre 3 J.-P. Hansen (Cambridge)
- chapitre 4 S. Picaud, O. Mosis, C. Thomas (Besançon), C. Toubin (Lille)

Je profite de ce préambule pour exprimer ma profonde gratitude envers tous les membres du jury. Ayant beaucoup d'estime pour leurs travaux et leur parcours, je suis heureux qu'ils aient bien voulu s'associer à cette étape marquante de ma vie professionnelle. Je remercie en premier lieu mes trois rapporteurs — Bernard Bernu, Michel Devel et Philippe Hünenberger — pour le temps consacré à la lecture attentive de ce mémoire et pour la qualité de leurs rapports. Plus généralement, je remercie tous les membres du jury pour leur disponibilité, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour leurs questions et remarques très pertinentes. Je remercie de plus Emmanuel Trizac de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie également chaleureusement toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir de travailler durant ces années de recherche; qu'elles sachent que toutes ces collaborations m'ont été très agréables et enrichissantes.

# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction générale</b>  | <b>1</b>  |
| <br>  |           |
| <b>Partie A Thermodynamique statistique d'un gaz quantique coulombien partiellement recombéné</b>       | <b>3</b>  |
| <b>1 Introduction</b>   | <b>5</b>  |
| <b>2 Thermodynamique et équation d'état de l'hydrogène</b>  | <b>9</b>  |
| 2.1 Diagramme de phase et relevance astrophysique d'un gaz d'hydrogène partiellement dissocié . . . . . | 9         |
| 2.2 Equation de Saha et modèles d'énergie libre . . . . .   | 11        |
| 2.3 Résultats exacts à basse densité dans l'approche physique . . . . .                                 | 14        |
| 2.3.1 Existence de la limite thermodynamique . . . . .  | 14        |
| 2.3.2 Développement du viriel de l'équation d'état du plasma e-p . . . . .                              | 14        |
| 2.3.3 Théorème de la limite atomique et moléculaire . . . . .   | 16        |
| <b>3 Principaux résultats</b>   | <b>19</b> |
| 3.1 La méthode SCR (Screened Cluster Representation) . . . . .  | 19        |
| 3.2 Article [8] : développement SLT de l'équation d'état . . . . .                                      | 23        |
| 3.3 Articles [4, 6] : résultats numériques et comparaisons . . . . .                                    | 26        |
| 3.4 Article [5] : transition entre la phase atomique et la phase moléculaire . . . . .                  | 29        |
| <br>  |           |
| <b>Partie B Simulations moléculaires avec interactions à longue portée</b>                              | <b>31</b> |
| <b>1 Traitement des interactions à longue portée dans les simulations</b>                               | <b>33</b> |
| 1.1 Introduction . . . . .  | 33        |
| 1.2 Sommes coulombiennes et convergence conditionnelle . . . . .  | 35        |
| 1.3 Solution périodique de l'équation de Poisson . . . . .  | 38        |
| 1.3.1 Fonction de Green en conditions aux bords périodiques . . . . .                                   | 38        |
| 1.3.2 La formule d'Ewald . . . . .  | 41        |
| 1.3.3 Estimation des erreurs et efficacité de la méthode d'Ewald . . . . .                              | 44        |
| 1.4 Condition au bord macroscopique et terme de surface . . . . .                                       | 45        |
| 1.4.1 Théorème de Redlack et Grindlay . . . . .   | 47        |
| 1.4.2 Une preuve simple du théorème de Redlack et Grindlay . . . . .                                    | 49        |
| 1.4.3 Choix de la condition au bord macroscopique . . . . .   | 53        |
| <b>2 Calculs rapides de sommes d'Ewald à l'aide d'une grille</b>  | <b>55</b> |
| 2.1 Méthodes de calculs rapides d'interactions coulombiennes ou gravitationnelles . . . . .             | 55        |
| 2.2 Méthode Particle-Particle Particle-Mesh (P <sup>3</sup> M) . . . . .                                | 57        |
| 2.3 Développements méthodologiques : améliorations et extension de la méthode P3M                       | 62        |
| 2.3.1 Article [26] : calcul P <sup>3</sup> M optimal de l'énergie . . . . .                             | 62        |

|          |  |                    |
|----------|--|--------------------|
| 2.3.2    | Article [25] : équivalence SPME/P3M . . . . .  | 64                 |
| 2.3.3    | Article [24] : suppression des self-forces . . . . .                                 | 68                 |
| 2.3.4    | Articles [45, 44] : méthode P <sup>3</sup> M pour interactions dipolaires . . . . .  | 68                 |
| 2.3.5    | Article [23] : Systèmes périodiques chargés en dimension 2D+h . . . . .              | 69                 |
| <b>3</b> | <b>Réponse diélectrique d'un solvant polaire en volume et vers une interface</b>     | <b>73</b>          |
| 3.1      | Introduction . . . . .   | 73                 |
| 3.2      | Permittivité diélectrique d'un fluide polaire homogène . . . . .                     | 73                 |
| 3.3      | Permittivité diélectrique au voisinage d'une interface . . . . .                     | 77                 |
| <b>4</b> | <b>Etude de l'interaction d'éléments volatils avec de la glace et des clathrates</b> | <b>81</b>          |
| 4.1      | Interaction de polluants atmosphériques avec des cristaux de glace . . . . .         | 81                 |
| 4.2      | Piégeage d'éléments volatils dans des clathrates hydrates . . . . .                  | 82                 |
|          | <b>Conclusion et perspectives</b>  | <b>85</b>          |
|          | <b>Liste de publications</b>   | <b>99</b>          |
|          | <b>Bref curriculum vitæ</b>  | <b>103</b>         |
|          | <b>A. Théorème de Redlack et Grindlay dans le cas d'un système chargé</b>            | <b>105</b>         |
|          | <b>B. Formule de Kirkwood-Fröhlich</b>   | <b>109</b>         |
|          | <b>Annexe bibliographique</b>  | <b>A-1 à A-150</b> |



# Introduction générale

Le présent mémoire est articulé en deux parties, la première portant sur la mécanique statistique d'un plasma quantique, et la seconde, dont une large part est méthodologique, sur les méthodes de calcul sans troncation des interactions coulombiennes dans les simulations moléculaires, avec application à la théorie de la réponse diélectrique d'un solvant. Un dernier chapitre, assez bref, présente de plus des simulations et des calculs de thermodynamique statistique de l'interaction de gaz avec différentes formes de glace (glace hexagonale, clathrate d'hydrate). Ces travaux couvrent des phases de la matière aussi diverses qu'un gaz chaud partiellement ou totalement ionisé, un liquide polarisable à température ambiante tel que de l'eau ou un autre solvant polaire, et de la glace cristalline.

L'outil commun utilisé pour l'étude de ces différents systèmes est la Mécanique Statistique. Dans la première partie du mémoire, nous nous intéressons plus spécifiquement à des phases d'un plasma dans lesquelles une portion significative des charges se sont associées en atomes ou molécules. Le plasma se rapproche dès lors des phases condensées moléculaires étudiées dans la seconde partie, même s'il reste des différences significatives au niveau des conditions physiques : d'un côté un gaz chaud réactif dans lequel les molécules peuvent se dissocier et se ioniser, et de l'autre côté un liquide ou un solide moléculaire à température ambiante dans lequel on ne considère pas de réaction chimique.

La recherche d'une description précise des effets des interactions coulombiennes, en particulier ceux liés à la *longue portée* du potentiel de Coulomb, sert de fil conducteur à ce mémoire. Le fait que ce potentiel, qui décroît en raison inverse de la distance entre les charges, ne soit pas intégrable aux grandes distances est à l'origine de phénomènes collectifs dans le système qui influencent significativement sur ses propriétés et qui requièrent des techniques de calcul spécifiques pour être décrits correctement. Le développement du viriel prend par exemple une forme très différente dans un système coulombien que dans un système avec des forces à courte portée en raison des effets collectifs d'écran.

La première partie du mémoire présente des résultats obtenus à l'aide de la représentation en clusters écrantés [7], qui est une méthode de Mécanique statistique quantique, publiée en 2003, permettant de tenir compte à la fois des effets d'écran collectif dans un plasma et de la recombinaison des charges en atomes et molécules. Comme les espèces chimiques (états liés) se forment également sous l'effet des interactions coulombiennes, en association avec la nature quantique des particules, il est satisfaisant de disposer d'une méthode qui permet de décrire ces différents effets coulombiens apparaissant aux courtes et aux grandes distances dans un cadre unifié et cohérent, d'autant plus les fonctions de partition internes des états liés ne sont finies que grâce à une régularisation introduite par les effets d'écran. La représentation en clusters écrantés permet notamment, d'un point de vue fondamental, d'éviter le recours à des potentiels d'interactions effectifs semi-empiriques entre les différentes espèces chimiques présentes dans un plasma partiellement recombinaison. Nous avons employé cette méthode pour calculer des propriétés thermodynamiques d'un plasma d'hydrogène partiellement ionisé, et nos prédictions sont comparées au chapitre 3 avec des résultats disponibles dans la littérature.

La deuxième partie concerne des simulations de systèmes moléculaires en présence d'interaction à longue portée. Les deux premiers chapitres de cette seconde partie exposent en détails

des techniques de calcul (méthodes de sommation rapide des interactions, choix des conditions aux limites) permettant de tenir compte de la longue portée du potentiel de Coulomb dans les simulations, qu'elles soient classiques ou quantiques. Du fait de l'importance des forces coulombiennes, la littérature sur ce sujet est très abondante et continue à s'enrichir régulièrement avec le développement de nouveaux algorithmes, mais certains résultats subtils liés aux conditions aux limites restent souvent peu intuitifs car issus de longs calculs assez techniques. Ceci peut être illustré par la publication en 2007 d'un article [86] entièrement consacré à l'interprétation du terme de surface pour le potentiel électrostatique dans la méthode d'Ewald, potentiel qui, d'après la revue [121] publiée en 2011, ne pourrait par ailleurs pas être expliqué complètement par l'électrostatique macroscopique. L'objectif de la présentation et de la preuve originale de la méthode d'Ewald donnée au chapitre 1 est de démystifier ces points subtils et de fournir une introduction claire à ces méthodes numériques.

Les méthodes de type Particle Mesh Ewald sont présentées au chapitre 2, ainsi que des travaux méthodologiques que j'ai effectués pour en améliorer certains points et étendre leur domaine d'applicabilité. Le fait que ces méthodes de sommes sur réseau capturent correctement les effets physiques dus à la longue portée du potentiel de Coulomb apparaît clairement dans les résultats sur la réponse diélectrique d'un solvant présentés dans la section 2.3.5 et dans le chapitre 3. Les fonctions de corrélation d'un fluide polaire, calculées par simulation numérique, obéissent par exemple comme il se doit aux diverses relations imposées par la longue portée du potentiel, certaines de ces relations dépendant de la forme de l'échantillon diélectrique considéré. Au §3.3, une généralisation de la formule de Kirkwood-Fröhlich est proposée et exploitée pour étudier les variations spatiales de la permittivité diélectrique dans un solvant polaire inhomogène.

Le dernier chapitre, qui concerne certaines propriétés de la glace d'eau interagissant avec un gaz, n'a pas de relation directe avec les chapitres précédents, mais j'ai jugé utile de mentionner brièvement ces travaux de recherche — qui emploient également des méthodes de Mécanique statistique — car ils ont été effectués dans le cadre d'une codirection de thèse. Tous les chapitres, excepté le dernier, forment ensemble autant que possible un texte complet et cohérent qui ne requiert pas la lecture des articles originaux. Les articles les plus significatifs sont regroupés à la fin dans une annexe bibliographique à laquelle on pourra se reporter pour plus de précisions sur certains points.

Première partie

Thermodynamique statistique d'un gaz  
quantique coulombien partiellement  
recombiné



# 1 | Introduction

Parmi les quatre interactions fondamentales, l'interaction électromagnétique, et plus spécifiquement sa composante électrique, domine généralement largement les autres interactions. Elle détermine par conséquent les propriétés de la matière dans les conditions terrestres usuelles et aussi dans de nombreuses situations astrophysiques.<sup>1</sup> Un système coulombien non-relativiste composé de noyaux et d'électrons quantiques interagissant via le potentiel de Coulomb constitue dès lors un modèle fondamental pour la matière, capable en principe de décrire les innombrables formes et états de la matière condensée (y compris un état supraconducteur de type BCS). L'Hamiltonien d'un système de  $N$  particules quantiques chargées dans un volume  $\Lambda$  s'écrit

$$\mathbf{H}_{\Lambda,N} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + \sum_{i<j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.1)$$

où  $\Delta_i$  est le laplacien par rapport à la position  $\mathbf{r}_i$ , et  $m_i$  et  $q_i$  dénotent la masse et la charge de la particule  $i$ . Les spins  $\sigma_i$  des particules ne jouent un rôle que dans les conditions de symétrisation/antisymétrisation de la fonction d'onde. Conformément aux principes de la Mécanique Statistique, les propriétés thermodynamique d'un morceau de matière à l'équilibre à la température  $T$  découlent de la fonction de partition canonique

$$Q(N, \Lambda, T) = \text{Tr}_{\Lambda} \{ \mathbf{P} \exp(-\beta \mathbf{H}_{\Lambda,N}) \} \quad (1.2)$$

où  $\mathbf{P}$  est l'opérateur de symétrisation/antisymétrisation et  $\beta = 1/(k_{\text{B}}T)$  est la température inverse. Comme un calcul *exact* de cette fonction de partition du système à  $N$ -corps est bien au-delà des capacités humaines actuelles, des simplifications et approximations sont utilisées. En phase gaz ou liquide, il est courant d'introduire une nouvelle description simplifiée en terme d'espèces chimiques préformées qui interagissent via des potentiels effectifs (les propriétés de base d'un atome ou d'une molécule isolée pouvant être mesurées ou calculées par exemple par la théorie de la fonctionnelle de la densité dans laquelle on utilise une fonctionnelle d'échange-corrélation approximative). En mécanique statistique des systèmes coulombiens, cette approche est qualifiée traditionnellement d'*approche chimique*, par opposition à l'*approche physique* basée sur la description fondamentale (1.1) en terme des constituants élémentaires. Les rares résultats exacts sur les propriétés d'équilibre du système régi par l'Hamiltonien (1.1) sont naturellement importants en raison du rôle fondamental de cet Hamiltonien [107] et des points de référence que ces résultats peuvent représenter dans le développement d'approches approximatives.

La simplicité de l'hydrogène – un système composé de protons et d'électrons uniquement – en fait un problème épuré pour les considérations théoriques et les calculs, tout en étant un système d'intérêt en raison de ses applications pratiques et du fait que l'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers. En astrophysique, les propriétés de l'hydrogène sont cruciales pour comprendre la structure et l'évolution des étoiles et des planètes géantes gazeuses.

---

1. Les interactions fortes et faibles n'agissent qu'à des distances inférieures ou égales à la taille d'un noyau atomique  $\approx 10^{-15}$  m, et la gravitation ne devient importante qu'à l'échelle des planètes.

Lorsque des réactions chimiques ont lieu, par exemple la dissociation/recombinaison moléculaire  $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$  ou atomique  $\text{H} \leftrightarrow e + p$  dans le cas d'un gaz d'hydrogène, le fait que la nature chimique des constituants du système change pose des difficultés conceptuelles importantes dans la définition des potentiels effectifs utilisés dans l'approche chimique. Comment définir proprement le potentiel effectif d'interaction entre deux atomes d'hydrogène aux courtes distances sachant qu'ils peuvent réagir pour former une molécule et que les contributions moléculaires sont déjà incluses dans d'autres termes de la théorie ? Une description précise de l'équilibre de ionisation  $\text{H} \rightleftharpoons e + p$  pose des problèmes similaires dans la définition des potentiels effectifs entre charges libres et charges liées, et nécessite aussi de résoudre le problème non trivial de la divergence de la fonction de partition interne d'un atome d'hydrogène dans le vide [178]. La série définissant cette fonction de partition,

$$Z_{\text{H}}(T) = \sum_{n=1}^{\infty} g_n e^{-E_n/(kT)} = \infty, \quad (1.3)$$

où le facteur  $g_n = n^2$  tient compte de la dégénérescence des états de nombre quantique principal  $n$  d'énergie  $E_n = -|E_{\text{H}}|/n^2$  ( $E_{\text{H}} \simeq -13.6$  eV) diverge en effet fortement car les termes croissent asymptotiquement comme  $n^2$ . Les fonctions de partition internes de tous les atomes et molécules divergent similairement dans le vide. La divergence de la fonction de partition atomique (1.3) est liée à la longue portée du potentiel de Coulomb qui donne naissance à une infinité d'états liés pour un atome isolé.

A densité finie, le potentiel effectif d'interaction entre un proton et un électron décroît plus rapidement que le potentiel de Coulomb dans le vide en raison d'un effet collectif d'écran, connu, à basse densité, sous le nom d'écran de Debye. Le nombre d'états liés dans le potentiel de Debye  $\exp(-\kappa r)/r$ , où  $\kappa^{-1} = (4\pi\beta e^2 \rho_{\text{libre}})^{-1/2}$  est la longueur d'écran, est fini. Autrement dit, les états électroniques très excités d'un atome disparaissent dans un système de densité finie car ces états sont perturbés par les interactions avec les autres particules dans le système (voir Fig. 1.1). La fonction de partition interne des atomes et molécules est ainsi intimement liée à l'écrantage du potentiel de Coulomb présent à densité finie. Une description précise de l'équilibre de ionisation/recombinaison  $\text{H} \rightleftharpoons e + p$  à température et densité finies nécessite par conséquent de traiter simultanément, et de manière cohérente dans le cadre de la Mécanique Statistique quantique des systèmes coulombiens, les effets d'écran induits par la longue portée du potentiel coulombien (ces effets ne se réduisant pas à appliquer à toutes les échelles un potentiel effectif classique de Debye) et la formation d'états liés dans ce potentiel. Dans l'approche chimique, des prescriptions ad-hoc existent pour régulariser les fonctions de partitions internes des espèces liées, mais seule l'approche physique permet de s'affranchir proprement des difficultés liées d'une part à la définition de potentiels effectifs et d'autre part à la définition de fonctions de partition internes effectives, de sorte à pouvoir effectuer des prédictions qui soient libres de toute définition ou régularisation partiellement arbitraire.

Cette question d'un traitement exact des différents effets<sup>2</sup> induits par la mécanique quantique, la température finie et les interactions de Coulomb dans un système à l'équilibre constitue un problème sur lequel j'ai travaillé ces dernières années, poursuivant des travaux commencés dans ma thèse (soutenue en mai 2002) [21]. Une collaboration entre A. Alastuey, Ph. A. Martin, F. Cornu et moi-même a abouti en l'élaboration d'un formalisme de calcul, combinant intégrales de chemin de Feynman et méthodes diagrammatiques de Mayer, permettant une description précise, à basse densité, de ces différents effets, y compris la recombinaison atomique et moléculaire, sans d'introduire d'approximations, de régularisation ni de modélisation intermédiaire. Notre méthode de calcul, intitulée *Screened Cluster Representation* (SCR), a été publiée en 2003 dans un long

---

2. effets d'écran, recombinaison et ionisation atomique et moléculaire, excitations thermiques d'états internes, effet des interactions effectives entre charges libres, atomes, molécules et ions, effets des fluctuations quantiques de position

## Bound states of hydrogen atom

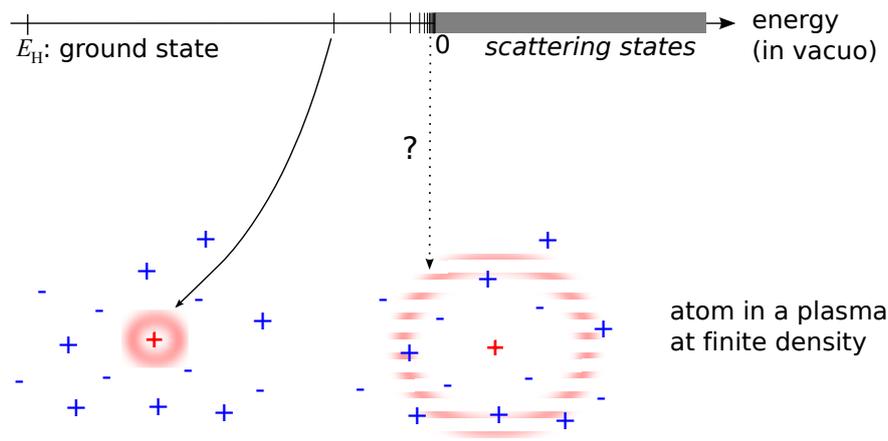


FIGURE 1.1 – (reproduite de l'article [22]) Qu'advient-il des états de Rydberg d'un atome d'hydrogène isolé dans un plasma à densité finie ?

article méthodologique [7]. Après un intermède de quelques années durant lesquelles j'ai effectué des travaux dans d'autres domaines<sup>3</sup>, j'ai consacré à nouveau depuis 2006 une partie de mon temps de recherche à cette thématique, avec pour but de tirer parti des possibilités offertes par la méthode SCR pour obtenir des résultats numériques explicites et précis sur l'équation d'état d'un gaz d'hydrogène partiellement ionisé. Cette première partie de ma thèse d'habilitation est consacrée à la présentation de ces travaux.

Le chapitre 2 situe le contexte de nos travaux en rappelant quelques résultats connus sur la thermodynamique de l'hydrogène, qu'ils soient obtenus dans le cadre d'une approche chimique ou de l'approche physique. Le chapitre 3 présente ensuite nos résultats analytiques (§3.2) et numériques (§3.3 et §3.4) obtenus à l'aide de la représentation en clusters écrantés, qui est brièvement esquissée dans la section 3.1.

---

3. Cette période correspond à mes années de postdoc à Cambridge et à Mayence et à ma première année à Besançon en tant que maître de conférences. Les travaux de cette période, et leurs prolongements, sont présentés dans la deuxième partie de cette thèse.



## 2 | Thermodynamique et équation d'état de l'hydrogène

### 2.1 Diagramme de phase et relevance astrophysique d'un gaz d'hydrogène partiellement dissocié

Bien que sa composition soit très simple, l'hydrogène présente un diagramme de phase étonnamment riche et complexe (voir Fig. 2.1a). A haute température, l'hydrogène se trouve dans une phase plasma composée d'électrons et de protons libres. La ligne  $\Gamma = 1$  indique quand ce plasma devient fortement couplé, et la ligne  $\theta = 1$  quand les effets quantiques d'échange deviennent importants pour les électrons. Par définition, le paramètre de couplage

$$\Gamma = \beta \frac{e^2}{a} \quad (2.1)$$

mesure le rapport entre l'énergie d'interaction électrostatique entre deux charges séparées de la distance moyenne  $a = (4\pi\rho/3)^{-1/3}$  (où  $\rho$  est le nombre de particules par unité de volume) et l'énergie thermique  $kT = \beta^{-1}$ . Pour  $\Gamma < 0.1$ , le plasma est faiblement couplé et les interactions coulombiennes peuvent être traitées comme une perturbation par rapport à un gaz parfait dominé par les effets cinétiques. Le recouvrement des fonctions d'onde électroniques peut être estimé à l'aide du paramètre sans dimension  $\rho\lambda_e^3$ , où

$$\lambda_e = \hbar \sqrt{\frac{\beta}{m_e}} \quad (2.2)$$

est la longueur d'onde thermique de de Broglie des électrons. Les effets d'échange deviennent importants lorsque  $\rho\lambda_e^3 \geq 1$  ou, de manière équivalente, lorsque le paramètre de dégénérescence

$$\theta = \beta E_F, \quad (2.3)$$

défini comme le rapport entre l'énergie de Fermi  $E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e}(3\pi^2\rho_e)^{2/3}$  d'un gaz parfait d'électrons et l'énergie thermique, est supérieur ou égal à 1.

Aux basses températures et à densité pas trop élevée (pression  $P < 1\text{Mbar}$ ), l'hydrogène se trouve dans une phase moléculaire liquide ou solide. Le point critique  $C_{GL}$  de la transition gaz-liquide et le point triple gaz-liquide-solide  $T_{GLS}$  sont indiqués sur le diagramme de la figure 2.1. Trois phases cristallines moléculaires différentes ont été observées expérimentalement à température ambiante et à hautes pressions (de l'ordre de 1-2 Mbar).

A très haute pression, on s'attend à ce que les états liés ne peuvent plus exister et que les électrons deviennent délocalisés. Wigner et Huntington [191] ont prédit la valeur de 0.25 Mbar pour la pression de métallisation de l'hydrogène solide moléculaire à température nulle, mais les expériences ont montré que l'hydrogène reste un solide moléculaire isolant jusqu'à la pression maximale atteinte de 3.5 Mbar [161]. Les prédictions de la pression de métallisation à température ambiante se situent actuellement dans la gamme 4-6 Mbar [174]. A plus haute température, on s'attend de même à ce que la phase moléculaire liquide devienne métallique à haute pression. La

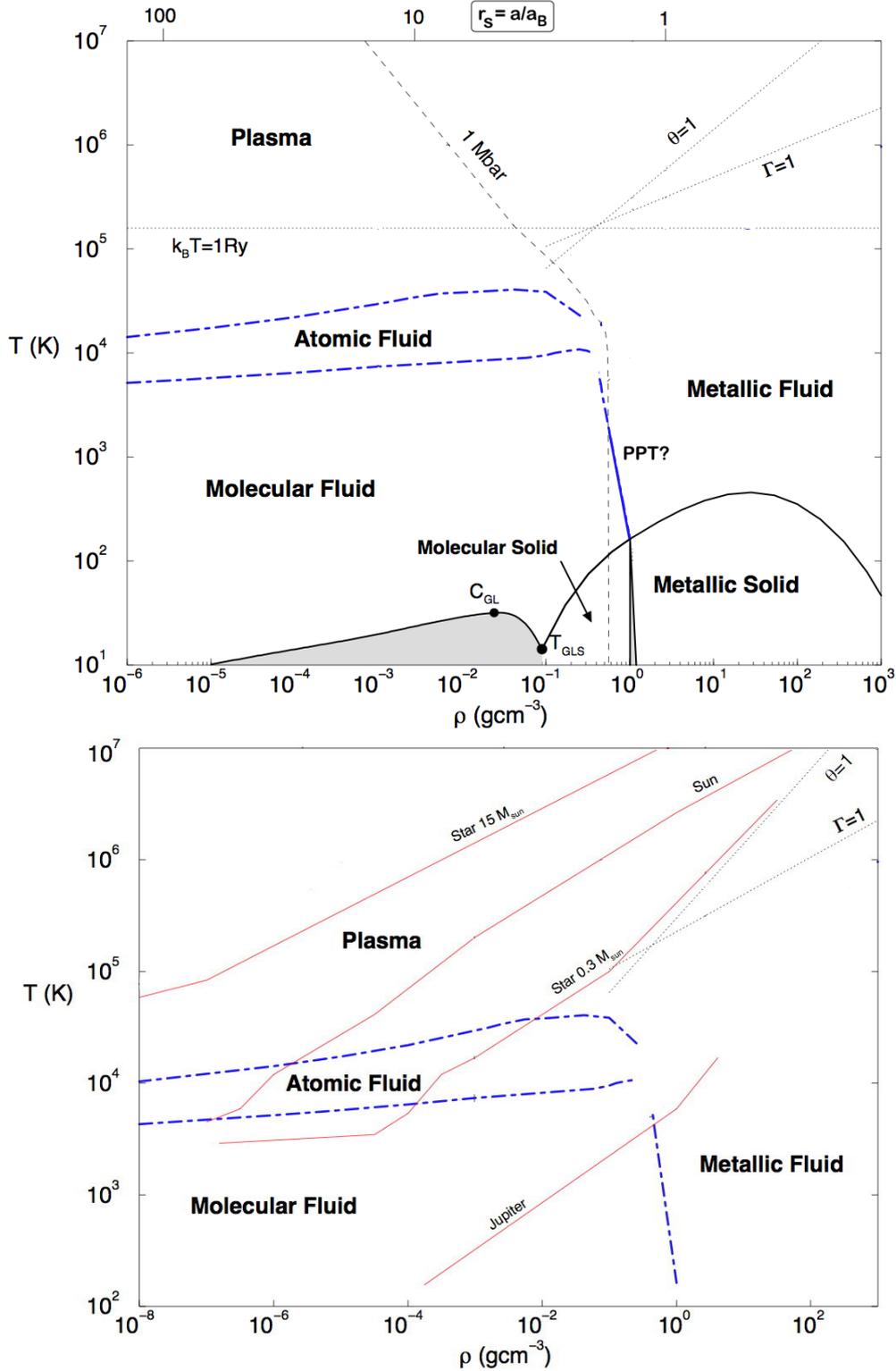


FIGURE 2.1 – (reproduit avec adaptations de la réf. [123]) (a) Diagramme de phase de l’hydrogène dans le plan température-densité. Le plasma est faiblement couplé au-dessus de la ligne  $\Gamma = 1$  et faiblement dégénéré au-dessus de la ligne  $\theta = 1$ . Les lignes délimitant la phase atomique correspondent à une composition de 50% d’hydrogène atomique. Une ligne traitillée indique l’isobare 1 Mbar. Remarquer que l’hydrogène devient ionisé à des températures nettement inférieures au Rydberg ( $T_{\text{Rydberg}} = |E_{\text{H}}|/k \simeq 157\,800$  K).

(b) Etats thermodynamique intervenant dans les modèles internes de Jupiter et d’étoiles de 0.3, 1 et 15 masses solaires.

caractérisation de cette transition est un problème important et difficile en physique des plasmas, sur lequel de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été publiés. Une transition de phase du premier ordre, la fameuse *Plasma Phase Transition* (PPT), a été prédite par plusieurs chercheurs [191, 134, 64, 157]. Des simulations numériques récentes employant des méthodes *ab-initio* semblent indiquer l'existence de telle transition de premier ordre avec une température critique basse ( $T_c \approx 2000$  K) [125].

Des courbes de modèles intérieurs de Jupiter et de certaines étoiles sont montrées sur la figure 2.1b. Le centre du Soleil est suffisamment chaud et peu dense pour que le plasma soit peu couplé ( $\Gamma \approx 0.1$ ) et peu dégénéré. Vers la surface, la température descend en-dessous de  $10^4$  K et des atomes sont formés. Les étoiles moins massives sont plus froides et l'hydrogène y est présent sous trois forme différentes : un plasma modérément couplé et dégénéré au centre, un fluide atomique dans une zone interne intermédiaire, et un fluide moléculaire en surface. Les propriétés thermodynamiques de l'hydrogène dans les phases plasma, atomique et moléculaire interviennent ainsi dans la modélisation de la structure interne d'étoiles telles que notre soleil (et d'étoiles moins massives pour la phase moléculaire).

Les équations d'état utilisées dans les modèles astrophysiques proviennent souvent de modèles dans l'approche chimique. Une brève description de tels modèles pour l'équation d'état est donnée dans la section 2.2, puis quelques résultats exacts sur la thermodynamique de l'hydrogène à basse densité dans l'approche physique sont donnés dans la section 2.3.

## 2.2 Equation de Saha et modèles d'énergie libre

Rappelons l'équation de Saha dans le cas particulier de l'équilibre de ionisation  $\text{H} \rightleftharpoons \text{e} + \text{p}$  [155]. Cette équation est obtenue dans l'approche chimique : les protons, électrons et atomes sont traités comme des espèces distinctes ayant chacune son propre potentiel chimique. Dans un système composé de  $N_{\text{H}}$  atomes et  $N_{\text{p}}$  protons et  $N_{\text{e}} = N_{\text{p}}$  électrons ionisés dans un volume  $V$ , en équilibre à la température  $T$ , l'énergie libre  $F(T, V, \{N_{\text{p}}, N_{\text{e}}, N_{\text{H}}\})$  est minimale, sous la contrainte stoechiométrique  $N_{\text{tot}} = N_{\text{p}} + N_{\text{e}} + 2N_{\text{H}} = \text{cste}$ . L'équilibre est par conséquent atteint lorsque les potentiels chimiques satisfont  $\mu_{\text{H}} = \mu_{\text{e}} + \mu_{\text{p}}$ . En traitant les espèces comme des gaz parfaits et en ne retenant que la contribution de l'état fondamental dans la fonction de partition interne (1.3) de l'atome d'hydrogène, on obtient l'équation de Saha

$$\frac{\rho_{\text{p}}^{(\text{id})} \rho_{\text{e}}^{(\text{id})}}{\rho_{\text{H}}^{(\text{id})}} = \frac{1}{(2\pi\lambda_{\text{pe}}^2)^{3/2}} e^{\beta E_{\text{H}}} \quad (2.4)$$

reliant les densités numériques des différentes espèces chimiques. Ces densités  $\rho_{\alpha}^{(\text{id})} = N_{\alpha}/V$  ( $\alpha = \text{e}, \text{p}, \text{H}$ ) sont appelées idéales car les effets dus aux interactions coulombiennes sont négligés (excepté la formation d'un atome dans son état fondamental). Dans la loi d'action de masse (2.4),  $\lambda_{\text{pe}} = \hbar\sqrt{\beta/m}$  est la longueur d'onde de de Broglie d'une particule de masse réduite  $m = m_{\text{p}}m_{\text{e}}/(m_{\text{p}} + m_{\text{e}})$ . Du fait de la neutralité globale du système, les densités de particules ionisées satisfont de plus  $\rho_{\text{p}}^{(\text{id})} = \rho_{\text{e}}^{(\text{id})}$ . En combinant l'équation de neutralité avec celle de Saha et en résolvant en fonction de la densité électronique (ou protonique) totale  $\rho = N_{\text{tot}}/(2V) = \rho_{\text{e}}^{(\text{id})} + \rho_{\text{H}}^{(\text{id})}$ , on trouve que la composition du système à la densité  $\rho$  et à la température  $T$  est donnée par

$$\rho_{\text{e}}^{(\text{id})} = \rho_{\text{p}}^{(\text{id})} = \rho^* \left( \sqrt{1 + 2\rho/\rho^*} - 1 \right) \quad (2.5)$$

$$\rho_{\text{H}}^{(\text{id})} = \rho^* \left( 1 + \rho/\rho^* - \sqrt{1 + 2\rho/\rho^*} \right) \quad (2.6)$$

où l'on a défini la fonction  $\rho^* = \rho^*(T)$ , qui ne dépend que de la température  $T$ , par

$$\rho^* = \frac{1}{2(2\pi\lambda_{\text{pe}}^2)^{3/2}} e^{\beta E_{\text{H}}}. \quad (2.7)$$

La pression du système est donnée par l'équation d'état idéale de Saha

$$\beta P_{\text{Saha}} = \rho_{\text{p}}^{(\text{id})} + \rho_{\text{e}}^{(\text{id})} + \rho_{\text{H}}^{(\text{id})} = \rho^* \left( \rho/\rho^* + \sqrt{1 + 2\rho/\rho^*} - 1 \right). \quad (2.8)$$

qui correspond à la loi des gaz parfaits pour les trois composantes du gaz (charges libres et atomes). Le degré  $\alpha$  de ionisation du système, qui est fonction des variables  $\rho$  et  $T$ , est entièrement déterminé par le rapport  $\rho/\rho^*(T)$  :

$$\alpha \equiv \frac{\rho_{\text{e}}^{(\text{id})}}{\rho} = \frac{\sqrt{1 + 2\rho/\rho^*} - 1}{\rho/\rho^*}. \quad (2.9)$$

Lorsque  $\rho/\rho^* \ll 1$ ,  $\alpha$  est proche de 1 et le système est en phase plasma (la ionisation du gaz lorsque  $\rho \rightarrow 0$  est due à un effet d'entropie). Lorsque  $\rho/\rho^* \gg 1$ , le taux  $\alpha \approx 0$  indique une phase atomique, en accord avec le fait que les collisions plus fréquentes favorisent la formation d'atomes. D'autre part, le facteur  $\rho/\rho^*$  diminue lorsque la température augmente car  $\rho^*(T)$  est une fonction croissante de  $T$ . Une température haute favorise la ionisation, tandis qu'une température basse favorise la recombinaison, comme attendu. Dans la photosphère du soleil ( $T \simeq 6400$  K,  $\rho \simeq 2.5 \times 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup>  $\rightarrow \rho/\rho^* \simeq 10^7$ ), l'équation (2.9) donne  $\alpha \simeq 4 \cdot 10^{-4}$ . L'hydrogène y est donc en phase atomique, comme indiqué à la figure 2.1b. L'approche de Saha peut naturellement être appliquée aux équilibres d'ionisation/recombinaison d'autres espèces chimiques, et peut être utilisée pour calculer la densité d'espèces chimiques  $s$  dans l'état  $i$  de ionisation et l'état  $k$  d'excitation [105].

L'équation de Saha (2.4) souffre de deux limitations : elle ne tient pas compte des effets non-idéaux dus aux interactions coulombiennes et elle suppose que l'on peut extraire le (ou les) premier(s) terme(s) des fonctions de partition interne atomiques ou moléculaires, alors que ces fonctions sont mal définies car divergentes (voir eq. (1.3)). Une manière d'aller au-delà de la description idéale de Saha, tout en restant dans le cadre d'une approche chimique, consiste à introduire un modèle pour l'énergie libre du système contenant des termes non-idéaux, énergie qui est ensuite minimisée (souvent numériquement) sous les contraintes stoechiométriques pour trouver l'état d'équilibre. En l'absence de termes non-idéaux, cette approche se réduit naturellement à la théorie de Saha. La méthode de minimisation de l'énergie libre a l'avantage de fournir des expressions qui sont thermodynamiquement consistantes, car les diverses quantités thermodynamiques sont toutes obtenues par dérivation de l'énergie libre.

Dans l'approche chimique, l'énergie libre  $F(T, V, \{N_\alpha\}) = -k_{\text{B}}T \ln Q(T, V, \{N_\alpha\})$ , où  $Q$  est la fonction de partition canonique, est une fonction des nombres  $N_\alpha$  de particule d'espèce  $\alpha$ . Les modèles d'énergie libre supposent que  $F$  est la somme de plusieurs contributions indépendantes. On peut alors écrire, dans le cas d'un gaz contenant 4 espèces chimiques  $\alpha = \text{e}, \text{p}, \text{H}, \text{H}_2$ ,

$$F(N_{\text{H}_2}, N_{\text{H}}, N_{\text{p}}, N_{\text{e}}) \simeq F^{(\text{id})}(N_{\text{H}_2}, N_{\text{H}}, N_{\text{p}}, N_{\text{e}}) + F_{\text{neutre}}^{(\text{inter})}(N_{\text{H}_2}, N_{\text{H}}) + F_{\text{plasma}}^{(\text{inter})}(N_{\text{p}}, N_{\text{e}}) + F_{\text{pol.}}^{(\text{inter})}(N_{\text{H}_2}, N_{\text{H}}, N_{\text{p}}, N_{\text{e}}) \quad (2.10)$$

en séparant les contributions idéales des contributions d'excès dues aux interactions que l'on a décomposées ici en trois termes : le premier est associé aux interactions entre espèces neutres, le second aux interactions entre particules ionisées, et le dernier aux interactions 'mixtes' entre espèces neutres et particules ionisées (ce terme est sensible à la polarisabilité des atomes et molécules d'hydrogène). Des modèles ont été développés pour ces différentes contributions d'excès. La célèbre équation d'état de Saumon et Chabrier [158, 159] est basée sur un modèle assez sophistiqué de l'énergie libre qui permet de couvrir tout le diagramme de phase de l'hydrogène fluide.

Dans le modèle de Saumon et Chabrier, l'énergie libre  $F_{\text{plasma}}^{(\text{inter})}(N_{\text{p}}, N_{\text{e}})$  de la phase plasma est obtenue en interpolant entre les prédictions du développement du viriel [voir eq. (2.15)] qui

sont valables à basse densité, et les prédictions d'un modèle à haute densité où les électrons sont traités comme un fond rigide écrantant les interactions entre ions. Le calcul de l'énergie libre  $F_{\text{neutre}}^{(\text{inter})}(N_{\text{H}_2}, N_{\text{H}})$  fait intervenir des potentiels effectifs d'interaction de paire entre atomes et molécules,  $\phi_{\text{H}_2-\text{H}_2}$ ,  $\phi_{\text{H}-\text{H}}$  et  $\phi_{\text{H}_2-\text{H}}$ , et une régularisation de la fonction de partition interne de l'atome d'hydrogène. Cette régularisation utilise le formalisme de probabilité d'occupation des états de Hummer et Mihalas [91], où l'énergie libre associée aux états internes de l'atome,

$$-\beta f_{\text{H,interne}} = \ln(Z_{\text{H}}) = \ln \left( \sum_{n \geq 1} \omega_n g_n e^{-\beta E_n} \right), \quad (2.11)$$

est rendue convergente grâce à l'introduction des facteurs  $\omega_n$ . Le poids  $\omega_n$ , qui est fonction de la densité et de la composition  $\{N_\alpha\}$  du gaz, correspond physiquement à la probabilité que l'état d'énergie  $E_n$  existe encore, malgré les perturbations des constituants voisins du gaz. Cette régularisation est plus lisse que celle consistant à tronquer simplement la somme sur le nombre quantique principal  $n$  lorsque l'orbite de Bohr est égale à la distance moyenne entre atomes et ions. Déterminer précisément les probabilités  $\omega_n$  est naturellement une tâche difficile (cf. [13], p. 113). La fonction de partition régularisée (2.11) est également un ingrédient important dans l'équation d'état MHD (pour Mihalas, Hummer et Däppen) [50]. D'autres régularisation ad-hoc de la fonction de partition interne atomique existent dans la littérature, comme la fonction de partition de Brillouin-Planck-Larkin [109], et celle de Starostin et Roerich [175].

L'énergie libre  $F_{\text{pol.}}^{(\text{inter})}$  découle d'une modélisation des interactions entre particules chargées et neutres. Cette modélisation fait habituellement intervenir des rayons de sphères dures et des interactions (écrantées) de type charge-dipôle induit [159].

Bien qu'efficaces en général, les modélisations utilisées pour décrire l'hydrogène dans l'approche chimique contiennent un certain nombre hypothèses et approximations, dont :

1. L'écriture de l'énergie libre comme une somme de termes indépendants [cf. (2.10)], alors que des couplages sont en réalité présents entre les états internes des atomes et molécules et les particules aux alentours.
2. La régularisation (2.11) de la fonction de partition interne de l'atome est approximative. Comme l'interaction entre un électron et un proton dans le plasma est remplacée par une interaction écrantée effective, les énergies des états liés de l'atome ne sont plus données, à densité finie, par les valeurs  $E_n$  associées à un atome dans le vide.
3. Les potentiels d'interactions atome-atome ( $\phi_{\text{H}-\text{H}}$ ) et atome-charge ( $\phi_{\text{H}-e}$  et  $\phi_{\text{H}-p}$ ) sont entachés d'une part d'arbitraire aux courtes distances en raison de la formation possible d'un ion  $\text{H}^-$  ou d'une molécule  $\text{H}_2$  (les contributions moléculaires étant déjà incluses dans la théorie par ailleurs).
4. Dans un gaz d'hydrogène partiellement ionisé, des doubles comptages peuvent avoir lieu entre les interactions electron-proton contenues dans le terme  $F_{\text{plasma}}^{(\text{inter})}(N_p, N_e)$ , et les interactions electron-proton contenues dans le terme  $F_{\text{neutre}}^{(\text{inter})}(N_{\text{H}_2}, N_{\text{H}})$  qui fait intervenir la fonction de partition interne de l'atome.
5. Les notions d'espèces chimiques distinguables et de potentiel d'interaction de paire perdent leur validité à haute densité, en particulier à proximité du régime d'ionisation par pression.

L'approche physique, où l'énergie libre du système découle de la fonction de partition (1.2), présente l'avantage d'éviter les problèmes mentionnés ci-dessus. Un calcul explicite par des méthodes *ab initio* des valeurs moyennes statistiques correspondantes nécessite toutefois d'introduire en général d'autres approximations, comme le choix de la fonctionnelle de la densité, ou la manière de traiter le problème du signe dans la méthode *Path Integral Monte Carlo* [197]. Il est possible

en revanche d'obtenir des résultats analytiques asymptotiquement exacts dans certaines limites, comme indiqué dans les sections 2.3 et 3.2.

## 2.3 Résultats exacts à basse densité dans l'approche physique

Nous rappelons tout d'abord le célèbre théorème de Lieb et Lebowitz sur l'existence de la limite thermodynamique pour la matière coulombienne, puis énonçons deux résultats asymptotiquement exacts sur la thermodynamique du gaz d'hydrogène à basse densité.

### 2.3.1 Existence de la limite thermodynamique

Considérons un gaz quantique d'électrons et de protons à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$  dans un volume  $\Lambda$ . La fonction de partition grand-canonique est

$$\Xi_\Lambda(T, \mu_p, \mu_e) = \sum_{N_p, N_e=0}^{\infty} \text{Tr}_\Lambda P e^{-\beta(H_{N_p, N_e} - \mu_p N_p - \mu_e N_e)} \quad (2.12)$$

où  $H_{N_p, N_e}$  est l'Hamiltonien coulombien (1.1) et  $\mu_p$  et  $\mu_e$  sont les potentiels chimiques (fixés par un réservoir) des protons et des électrons.  $P$  est l'opérateur de projection sur les états antisymétriques des électrons et des protons. Lieb et Lebowitz [112] ont montré que la pression grand-canonique

$$P(\beta, \mu) = k_B T \lim_{\Lambda \rightarrow \infty} \frac{\ln \Xi_\Lambda}{\Lambda} \quad (2.13)$$

est bien définie dans la limite thermodynamique  $\Lambda \rightarrow \infty$ , et qu'elle ne dépend que de la température inverse  $\beta$  et de la combinaison

$$\mu = \frac{\mu_p + \mu_e}{2} \quad (2.14)$$

des potentiels chimiques. Comme le système maintient, dans la limite thermodynamique, la neutralité  $\rho_p = \rho_e$  pour les densités volumiques moyennes d'électrons et de protons, seule la combinaison (2.14) intervient, tandis que la différence  $\nu = (\mu_p - \mu_e)/2$  est irrelevante<sup>1</sup>. La limite thermodynamique existe dans le cas général d'un plasma multicomposantes, pour autant qu'une espèce obéisse à la statistique de Fermi. La preuve de l'existence de cette limite est un tour de force mathématique [112]. Il faut contrôler à la fois la singularité du potentiel de Coulomb à l'origine (qui pourrait donner lieu à un effondrement de la matière s'il n'existait une borne inférieure pour l'énergie par particule [59, 111]), et les effets liés à longue portée du potentiel de Coulomb (les effets d'écran et la neutralité locale jouent un rôle crucial pour éviter une explosion du système).

### 2.3.2 Développement du viriel de l'équation d'état du plasma e-p

Dans la limite de basse densité  $\rho \rightarrow 0$  à température  $T$  fixée, l'hydrogène est en phase plasma à cause de la dissociation par entropie (voir preuve dans la réf. [110]). Dans cette limite, le système est faiblement couplé et faiblement dégénéré. Il est possible de calculer les premières déviations, dues aux interactions et aux effets quantiques, par rapport à l'équation d'état du système de référence dans cette limite, qui est le gaz sans interaction d'électrons et de protons en statistique de Maxwell-Boltzmann.

Du fait de la longue portée de l'interaction de Coulomb, la structure mathématique du développement du viriel de l'équation d'état d'un plasma quantique est sensiblement plus compliquée

---

1. Comme  $\rho_\alpha = \partial/\partial\mu_\alpha P(\beta, \{\mu_\alpha\})$ , l'équation  $\partial/\partial\nu P(\beta, \mu+\nu, \mu-\nu) = 0$  est équivalente à la neutralité  $\rho_p = \rho_e$ .

que celle d'un système avec des forces à courte portée où seules des puissances entières de la densité apparaissent. Dans le cas d'un plasma d'électrons et de protons, les premiers termes du développement du viriel de la pression sont donnés par [10, 11, 99]

$$\beta P = 2\rho - \frac{\kappa^3}{24\pi} + c_1(T)\rho^2 + c_2(T)\rho^{5/2} + c_3(T)\rho^{5/2} \ln \rho + O(\rho^3 \ln \rho). \quad (2.15)$$

Dans ce développement,  $\kappa^{-1} = (8\pi\beta e^2\rho)^{-1/2}$  est la longueur d'écran de Debye. Tronquée au premier terme, l'équation d'état se réduit à la loi des gaz parfaits  $\beta P = 2\rho$  décrivant le plasma entièrement ionisé ( $\rho = \rho_e = \rho_p$ ). Le premier terme correctif, qui est d'ordre  $\rho^{3/2}$  [ou plus précisément d'ordre  $\Gamma^{3/2}$  en terme du paramètre de couplage  $\Gamma$  défini en (2.1)] peut être prédit par la théorie de champ moyen de Debye-Hückel et a une origine purement classique : il provient de configurations lointaines où les interactions de Coulomb sont écrantées sur la distance  $\kappa^{-1}$ . Le terme général dans le développement (2.15) consiste en un coefficient qui est fonction de la température, multiplié par une puissance entière ou demi-entière de la densité et éventuellement par un facteur  $\ln \rho$ . Les puissances demi-entières et les facteurs logarithmiques sont dus aux effets collectifs d'écran induit par la longue portée du potentiel de Coulomb. Le terme d'ordre  $\rho^2 \ln \rho$  n'apparaît pas dans (2.15) car le plasma e-p est symétrique de charge. Les coefficients du viriel sont connus jusqu'au terme d'ordre  $\rho^{5/2}$  dans le cas général d'un plasma quantique multicomposantes [63, 107, 10, 11], y compris en présence d'un champ magnétique extérieur [49].

L'expression exacte pour le second coefficient du viriel est

$$c_1(T) = -\frac{\pi}{\sqrt{2}} \left( \sum_{\substack{\alpha=p,e \\ \beta=p,e}} \lambda_{\alpha\beta}^3 Q(x_{\alpha\beta}) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=p,e} \lambda_{\alpha\alpha}^3 E(x_{\alpha\alpha}) \right) - \beta^3 e^6 \frac{\pi}{6} \ln \frac{4m}{M} \quad (2.16)$$

où les sommes sur les espèces  $\alpha$  et  $\beta$  des particules parcourent les cas protons (p) et électrons (e),  $\lambda_{\alpha\beta} = \hbar(\beta/m_{\alpha\beta})^{1/2}$ ,  $m_{\alpha\beta} = m_\alpha m_\beta / (m_\alpha + m_\beta)$  et  $x_{\alpha\beta} = -\sqrt{2}\beta e_\alpha e_\beta / \lambda_{\alpha\beta}$  (avec  $e_p = -e_e = e$ ). On a posé également  $m = m_{ep}$  et  $M = m_p + m_e$ . La fonction d'Ebeling  $Q(x)$ , qui ne dépend que de la température via le paramètre sans dimension  $x_{\alpha\beta}$ , est définie par

$$Q(x_{\alpha\beta}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\lambda_{\alpha\beta}^3} \lim_{R \rightarrow \infty} \left\{ \int_{|\mathbf{r}| < R} \left( (2\pi\lambda_{\alpha\beta}^3)^{3/2} \langle \mathbf{r} | e^{-\beta h_{\alpha\beta}} | \mathbf{r} \rangle - 1 + \frac{\beta e_\alpha e_\beta}{r} - \frac{\beta^2 e_\alpha^2 e_\beta^2}{r^2} \right) d\mathbf{r} \right. \\ \left. + \frac{2\pi}{3} \beta^3 e_\alpha^3 e_\beta^3 \left[ \ln \left( \frac{3\sqrt{2}R}{\lambda_{\alpha\beta}} \right) + C \right] \right\} \quad (2.17)$$

où  $C \simeq 0.577216$  est la constante d'Euler et  $h_{\alpha\beta}$  est l'Hamiltonien d'une particule de masse  $m_{\alpha\beta}$  soumise au potentiel de Coulomb  $e_\alpha e_\beta / r$ . Le terme en  $\ln R$  compense la divergence logarithmique de l'intégrale aux grandes distances. La fonction d'échange

$$E(x_{\alpha\alpha}) = 2\sqrt{\pi} \int d\mathbf{r} \langle -\mathbf{r} | e^{-\beta h_{\alpha\alpha}} | \mathbf{r} \rangle \quad (2.18)$$

s'exprime en terme de l'élément de matrice non-diagonal  $\langle -\mathbf{r} | e^{-\beta h_{\alpha\alpha}} | \mathbf{r} \rangle$  d'une particule relative de masse  $m_{\alpha\alpha}$  dans le potentiel répulsif  $e^2/r$ . La répulsion coulombienne inhibe l'échange car cet élément de matrice, qui est une fonction à courte portée, est majoré par l'élément de matrice correspondant d'une particule libre. Les fonctions  $Q(x)$  et  $E(x)$  peuvent être calculées à l'aide de développements en série (voir par exemple [6]).

Le second coefficient du viriel  $c_1(T)$  fait intervenir des contributions associées aux états liés et aux états de diffusion d'une paire électron-proton, contributions qui sont incluses dans la fonction  $Q(x_{pe})$ . La troncation qui apparaît dans (2.17) et qui est nécessaire pour rendre la trace

finie n'est pas arbitraire mais provient des effets d'écran. Il est possible d'extraire de  $Q(x_{pe})$  une contribution

$$Z_{\text{BPL}}(T) = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 (e^{-\beta E_n} - 1 + \beta E_n) \quad (2.19)$$

où la somme sur les états liés de l'atome d'hydrogène est finie grâce à la soustraction des deux premiers termes du développement de l'exponentielle [comparer (2.19) avec (1.3)]. La fonction de partition atomique régularisée (2.19), connue sous le nom de *fonction de partition de Brillouin-Planck-Larkin*, n'est toutefois qu'une manière parmi d'autres d'extraire une somme sur des états liés de la trace (2.17) [34]. Seule l'expression complète (2.16) du second coefficient du viriel a un sens intrinsèque, indépendant de toute régularisation arbitraire. Si la température est suffisamment basse, il se trouve que  $Z_{\text{BPL}}(T)$  est numériquement proche de  $Q(x_{pe})/(2\sqrt{\pi})$  (voir Fig. 2 de l'article [6]).

Le développement du viriel fournit une réponse partielle, valable dans le cas d'un plasma faiblement couplé et faiblement dégénéré, au problème posé dans l'Introduction concernant l'influence sur l'équation d'état des contributions liées aux états internes d'un atome et celles liées aux interactions (écrantées) entre électrons et protons ionisés. Ces deux types de contributions sont intrinsèquement mélangées dans le second coefficient du viriel (2.16). Les interactions entre un atome et une charge ionisée apparaissent dans les termes d'ordre  $\rho^3$ , et les contributions associées à la formation d'une molécule  $\text{H}_2$  dans les termes d'ordre  $\rho^4$ , mais de tels termes d'ordre élevé n'ont encore jamais été calculés. Comme le développement du viriel ne s'applique que dans la phase plasma, il ne permet pas de résoudre le problème d'une description précise, dans l'approche physique, des phases partiellement, ou totalement, recombinées du plasma (avec présence d'une densité *finie* d'atomes ou de molécules qui ne peut être considérée comme une perturbation par rapport au gaz parfait entièrement ionisé). L'étude précise de telles phases peut être menée à basse densité en considérant non pas une limite  $\rho \rightarrow 0$  à température fixée, mais dans une limite jointe où la densité et la température tendent tous deux vers zéro, comme défini dans la section suivante.

### 2.3.3 Théorème de la limite atomique et moléculaire

Si abaisser la densité favorise la dissociation atomique et moléculaire (cf. développement du viriel), abaisser la température favorise la formation d'états liés (atomes et molécules). L'étude d'un gaz d'hydrogène atomique partiellement ionisé dans la limite où il devient de plus en plus dilué nécessite d'introduire une limite couplée  $\rho \rightarrow 0$  et  $T \rightarrow 0$  de basse densité et de basse température où un équilibre peut s'établir entre ces deux tendances opposées pour maintenir un taux de ionisation  $\alpha$  constant. D'après l'équation de Saha (2.9), maintenir  $\alpha$  constant revient à maintenir le rapport  $\rho/\rho^*(T)$  constant. La densité doit donc tendre vers zéro lorsque  $T \rightarrow 0$  de la même manière que  $\rho^*(T)$ , c'est-à-dire exponentiellement rapidement<sup>2</sup>.

Une limite d'échelle où la densité diminue exponentiellement rapidement lorsque la température diminue peut être prise dans l'ensemble grand-canonique en fixant le potentiel chimique  $\mu = (\mu_e + \mu_p)/2$  des électrons et des protons à une valeur négative et en prenant la limite  $T \rightarrow 0$ . Dans une description simple selon la théorie de Saha, où l'on considère que le système est composé d'un mélange d'électrons et de protons ionisés, d'atomes et de molécules d'hydrogène, les densités idéales attendues à l'équilibre thermodynamique pour ces différentes espèces chimiques

---

2. D'après (2.7), la décroissance de  $\rho^*(T)$  est contrôlée principalement par le facteur  $\exp(\beta E_H)$  où l'énergie de liaison atomique est  $E_H \simeq -13.6$  eV.

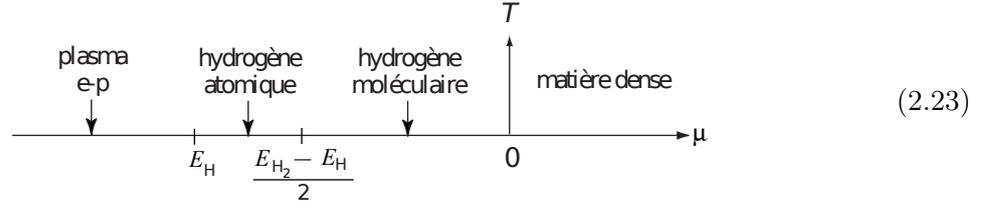
sont

$$\rho_e^{(\text{id})} = \rho_p^{(\text{id})} = \frac{2}{(2\pi\lambda^2)^{3/2}} e^{\beta\mu}, \quad \lambda^2 = \frac{\beta\hbar^2}{\sqrt{m_e m_p}}, \quad (2.20)$$

$$\rho_H^{(\text{id})} = \frac{4}{(2\pi\lambda_H^2)^{3/2}} e^{-\beta(E_H - 2\mu)}, \quad \lambda_H^2 = \frac{\beta\hbar^2}{m_e + m_p} \quad (2.21)$$

$$\rho_{H_2}^{(\text{id})} = \frac{4}{(2\pi\lambda_{H_2}^2)^{3/2}} e^{-\beta(E_{H_2} - 4\mu)}, \quad \lambda_{H_2}^2 = \frac{\beta\hbar^2}{2(m_e + m_p)}. \quad (2.22)$$

où  $E_H$  et  $E_{H_2}$  sont, respectivement, l'énergie du fondamental de l'atome et de la molécule d'hydrogène. Ces formules prédisent que la composition de la phase obtenue dans la limite  $T \rightarrow 0$ , dépend de la valeur choisie pour  $\mu < 0$  selon le schéma suivant :



Si  $\mu < E_H$ , les formules précédentes indiquent en effet qu'une phase plasma est obtenue dans la limite  $T \rightarrow 0$  car la densité de charges libres est alors exponentiellement plus grande que la densité d'atomes et également que la densité de molécules vu que les énergies de liaison satisfont l'inégalité  $3E_H < E_{H_2}$ . Si  $E_H < \mu < (E_{H_2} - E_H)/2$ , on s'attend à obtenir une phase atomique dans la limite  $T \rightarrow 0$ , car la densité idéale d'atomes est alors exponentiellement plus grande que les densités de charges ionisées et de molécules.

Le théorème de la limite atomique et moléculaire [71, 48] démontre rigoureusement les résultats indiqués dans le diagramme (2.23) pour certaines plages de valeurs de  $\mu$  (la preuve fait intervenir une conjecture sur des inégalités satisfaites par les énergies de l'état fondamental des Hamiltoniens coulombiens  $H_{N_p, N_e}$  pour  $N_p + N_e \geq 3$ , voir l'article de revue [38]). D'après ce théorème :

*Dans la **limite atomique**  $T \rightarrow 0$  à  $\mu = E_H + \delta$  fixé (avec  $\delta > 0$  pas trop grand), le gaz quantique d'électrons et de protons tend vers un gaz parfait d'atomes d'hydrogène. De plus, les déviations à l'équation d'état idéale  $\beta P = \rho$  sont majorées dans cette limite par un terme tendant exponentiellement rapidement vers zéro lorsque  $T \rightarrow 0$ .*

Tout l'enjeu du théorème de la limite atomique et moléculaire consiste à démontrer que le système tend dans la limite considérée vers un gaz parfait composé de certaines espèces chimiques sélectionnées par la valeur assignée à  $\mu < 0$  et que les déviations par rapport à la théorie des gaz parfaits sont petites au voisinage de la limite, sans négliger dans la preuve aucun effet induit dans le système par les interactions coulombiennes, la mécanique quantique et la température finie. L'article de revue [38] présente le théorème de la limite atomique et moléculaire dans le cas général d'un plasma quantique multicomposantes quelconque.

**Cas de l'hydrogène partiellement ionisé** Macris et Martin ont introduit une généralisation du théorème de la limite atomique qui permet de traiter le cas d'une phase d'hydrogène partiellement ionisée [115]. Si l'on pose  $\mu = E_H$ , il est clair que la densité de charges ionisées (2.20) et la densité d'atomes (2.21) sont du même ordre de grandeur dans la limite  $T \rightarrow 0$  (les facteurs exponentiellement décroissants sont identiques). Pour contrôler le taux de ionisation du système dans la limite  $T \rightarrow 0$ , il convient de faire varier le potentiel chimique  $\mu$  linéairement avec la température selon [115]

$$\mu = E_H + k_B T [\ln \gamma + \ln((m/M)^{3/4}/4)] \quad (2.24)$$

où le paramètre sans dimension  $\gamma > 0$  est fixé. Dans le plan  $\mu - T$  représenté en (2.23), cette paramétrisation  $\mu = \mu(T, \gamma)$  revient à considérer un potentiel chimique tendant, lorsque  $T \rightarrow 0$ , vers l'énergie  $E_H$  de l'état fondamental de l'atome selon une droite dont l'inclinaison est contrôlée par  $\ln \gamma$ . Physiquement, le paramètre  $\gamma$  détermine le taux de ionisation  $\alpha$  du gaz obtenu dans la limite  $T \rightarrow 0$  via

$$\alpha = \frac{1}{1 + \gamma/4}, \quad (2.25)$$

comme on peut le vérifier en combinant les équations (2.9), (2.20), (2.21) et (2.24).

*La limite de basse densité et de basse température définie par*

$$T \rightarrow 0 \quad \text{à } \gamma \text{ fixé} \quad [\text{où } \mu = \mu(T, \gamma) \text{ conformément à (2.24)}] \quad (2.26)$$

*est appelée la limite d'échelle **Scaled Low Temperature (SLT)**. Le plasma d'électrons et de protons tend dans la limite SLT vers un gaz parfait d'hydrogène atomique dont le taux de ionisation est donné par (2.25) [115]. De plus, la théorie de Saha est valable dans cette limite : les déviations à l'équation d'état idéale de Saha (2.8) sont majorées par un terme qui tend vers zéro exponentiellement rapidement lorsque  $T \rightarrow 0$ .*

Nous avons souligné au début de cette section qu'il faut maintenir le rapport  $\rho/\rho^*(T)$  constant dans une limite de basse densité et de basse température pour considérer un gaz avec un taux de ionisation fixé. La limite SLT remplit cette condition car la densité électronique du système se comporte dans la limite SLT comme [115]

$$\rho = \rho^* \left( \gamma + \frac{\gamma^2}{2} \right) (1 + \mathcal{O}(e^{-c\beta})), \quad c > 0. \quad (2.27)$$

*La limite SLT correspond donc bien à maintenir le rapport  $\rho/\rho^*(T)$  constant si l'on néglige les corrections  $\mathcal{O}(e^{-c\beta})$  qui sont exponentiellement petites.*

Le théorème de la limite atomique et moléculaire est intéressant par deux aspects. D'un point de vue conceptuel, il montre comment la théorie idéale de Saha des phases atomiques ou moléculaires réactives émerge à basse densité et à basse température de la description fondamentale du système en terme d'un gaz d'électrons et de protons. D'un point de vue pragmatique, si l'équation d'état donnée par le théorème ne diffère de celle de Saha que par des termes exponentiellement petits inconnus,

*le fait que le théorème définisse une limite précise menant à cette équation d'état ouvre la possibilité de calculer explicitement les premières corrections non-idéales à la théorie de Saha.*

Réaliser concrètement le calcul des ces premières corrections et obtenir ainsi un développement asymptotiquement exact de l'équation d'état au-delà de la théorie idéale de Saha est l'objectif d'un programme de recherche sur lequel j'ai travaillé en collaboration avec A. Alastuey, Ph. Martin et F. Cornu. Les résultats obtenus sur ce problème sont résumés au chapitre suivant.

## 3 | Principaux résultats

Les résultats présentés dans ce chapitre, publiés dans les articles [7, 8, 3, 4, 5, 6], portent sur la thermodynamique de l'hydrogène à basse densité et à basse température ( $k_B T < 1 \text{ Ry}$ ), dans le régime de Saha où ont lieu les réactions de ionisation atomique  $\text{H} \rightleftharpoons \text{e} + \text{p}$  et de dissociation moléculaire  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ .

Les équations de Saha fournissent une description simple de ce régime, qui peut être améliorée en introduisant un modèle d'énergie libre pour tenir compte des effets des interactions entre constituants (cf. §2.2). L'approche physique, où le système est décrit comme un plasma quantique de noyaux atomiques et d'électrons en interactions coulombiennes, permet de s'affranchir d'un certain nombre d'hypothèses et d'approximations intrinsèques à l'approche chimique (cf. p. 13). Dans le cadre d'une collaboration avec A. Alastuey, et aussi avec Ph. Martin et F. Cornu pour les articles [7, 8], nous avons effectué des calculs très précis, dans le cadre de l'approche physique, des propriétés thermodynamiques de l'hydrogène dans le régime de Saha. Les motivations à l'origine de ce travail étaient d'une part conceptuelles,

*Comment résoudre le problème de la divergence des fonctions de partition interne des atomes, ions et molécules (cf. Introduction) dans une phase totalement ou partiellement recombinaisonnée d'un plasma quantique, sans introduction d'aucun arbitraire dans la prescription de régularisation ?* et d'autre part pragmatiques :

*Obtenir un développement asymptotiquement exact de l'équation d'état de l'hydrogène dans le régime de Saha pouvant servir de référence à basse densité, à l'image du développement du viriel (2.15) pour la phase entièrement ionisée.*

Les aspects conceptuels ont été résolus par l'introduction d'un formalisme de calcul adapté, la représentation en clusters écrantés (Screened Cluster Representation) [7]. Ce formalisme, qui a été publié plus d'un an après la fin de ma thèse mais qui est en relation directe avec celle-ci, est présenté succinctement dans la section 3.1. Les sections suivantes exposent nos résultats analytiques et numériques sur l'équation d'état obtenus à l'aide de cette méthode.

### 3.1 La méthode SCR (Screened Cluster Representation)

La théorie standard de perturbation du problème à  $n$ -corps [73] est mal adaptée pour décrire la recombinaison atomique ou moléculaire car la recombinaison est un **phénomène non perturbatif** par rapport à la charge électrique. Une infinité de diagrammes de Feynman en échelle doivent par exemple être additionnés pour décrire la formation d'un atome d'hydrogène [107].

Dans la méthode des potentiels effectifs de Morita [126], une correspondance est établie entre le système quantique et un système classique de particules ponctuelles soumises à des interactions à plusieurs corps. Cette approche est a priori plus efficace pour traiter la recombinaison, mais les contributions ioniques et moléculaires sont incluses dans des termes d'interactions à 3 et à 4-corps, et aucune méthode classique générale n'est disponible pour traiter un tel système avec interactions à plusieurs corps. La méthode de Morita a été utilisée pour calculer le développement du viriel jusqu'à l'ordre  $\rho^{5/2}$  [62, 99].

La méthode ACTEX, introduite par Rogers [149, 150] dans les années 1970, permet de décrire la formation d'espèces chimiques dans le cadre de l'approche physique, mais elle ne repose

pas sur des formules générales exactes pour traiter simultanément les phénomènes d'écran et de recombinaison. La méthode ACTEX contourne la complexité du problème général quantique en effectuant d'abord une analyse classique (non-quantique) du développement en activité, puis en remplaçant des expressions classiques par leurs analogues quantiques.

La tâche difficile de décrire simultanément les effets de recombinaison et d'écran dans le développement en activités peut être accomplie dans le cadre de la **représentation en polymères (ou formalisme des boucles) du plasma quantique**. Dans cette représentation basée sur l'intégrale de chemin de Feynman-Kac [162, 148], une correspondance est établie entre le système de particules quantiques chargées à l'équilibre et un système classique composé de boucles étendues (les polymères) qui interagissent via un potentiel à 2-corps (voir Fig. 3.1). Cette corres-

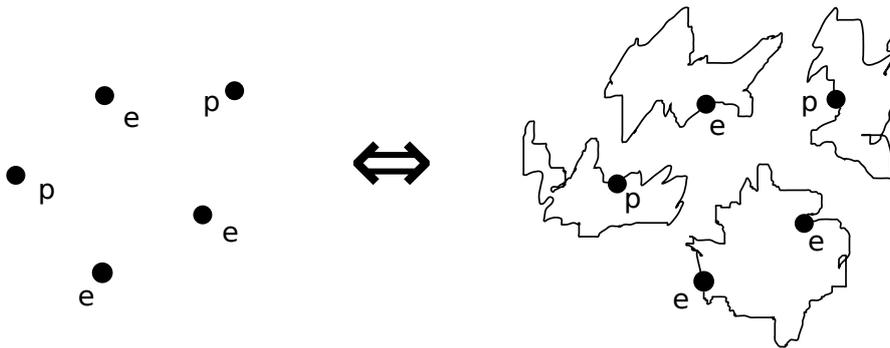


FIGURE 3.1 – Un système à l'équilibre de particules quantiques interagissant via une interaction de paire  $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  est équivalent à un système classique de boucles en interaction. Une boucle à deux électrons décrit l'effet d'échange quantique entre les deux particules.

pondance, introduite en premier par Ginibre [78], est à la base des méthodes de simulation Path Integral Monte Carlo (PIMC) et Path Integral Molecular Dynamics (PIMD) [43]. La taille d'une boucle, qui peut être composée d'une ou de plusieurs particules de même espèce  $\alpha$  (une boucle à plusieurs particules décrit le phénomène quantique d'échange entre ces particules), est contrôlée par la longueur d'onde thermique de de Broglie  $\lambda_\alpha = \hbar\sqrt{\beta/m_\alpha}$ . Dans la limite classique, les boucles ne contiennent chacune qu'une particule et elles se réduisent à des points car  $\lambda_\alpha \rightarrow 0$ . Le potentiel d'interaction entre boucles se réduit alors à l'interaction de Coulomb entre deux particules ponctuelles, et l'on retrouve la description classique du système. Les boucles peuvent être interprétées comme décrivant les fluctuations quantiques de position des particules.

### Graphes de Mayer quantiques

En combinant la représentation en polymères avec les techniques de Mécanique Statistique classique que sont les développements diagrammatiques de Mayer (voir Fig. 3.2) et les resommations à la Abe-Meeron des divergences coulombiennes (ces resommations permettent de tenir compte des effets d'écran liés à la longue portée du potentiel de Coulomb via l'introduction systématique d'un potentiel d'interaction effectif intégrable  $\phi$  entre boucles), on obtient une technique puissante permettant d'étudier les propriétés d'équilibre d'un plasma quantique. Cette approche a été employée en particulier par Alastuey et Martin [9] pour démontrer la décroissance algébrique des fonctions de corrélations dans un plasma quantique, en opposition marquée avec la décroissance exponentielle des corrélations dans un plasma classique. Grâce à cette méthode, Alastuey et Perez [11] ont également obtenu en premiers l'expression complète et exacte du terme d'ordre  $\rho^{5/2}$  dans le développement du viriel d'un plasma quantique. Des présentations

pédagogiques de cette méthode des graphes de Mayer quantiques peuvent être trouvées dans les articles de revue [38, 1].

$$\rho = \circ + \circ - \bullet + \dots$$

FIGURE 3.2 – Exemple de diagrammes de Mayer apparaissant dans le développement de la densité  $\rho$  en série de puissances de la fugacité  $z$  dans un système *classique* à l'équilibre. Un poids activité  $z/(2\pi\lambda^2)^{3/2}$  est associé à chaque particule (point noir ou blanc). Deux particules  $i$  et  $j$  peuvent être reliées par un lien de Mayer  $f_{ij} = \exp(-\beta V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) - 1$ , où  $V(\mathbf{r})$  est l'interaction de paire entre les particules. Les diagrammes sont connexes et une intégration est effectuée sur les positions des points noirs. Le premier diagramme dans la série ci-dessus décrit par exemple le gaz parfait, tandis que le second diagramme fait intervenir le second coefficient du viriel  $B(T) = \int (\exp(-\beta V(\mathbf{r})) - 1) d\mathbf{r}$ . Des diagrammes de Mayer similaires peuvent être introduits pour décrire un système *quantique* à l'équilibre dans la représentation en polymères ; les points des diagrammes représentent alors des boucles.

### La représentation en clusters écrantés (article [7])

Les graphes de Mayer quantiques sont bien adaptés pour décrire une phase entièrement ionisée d'un plasma quantique, comme illustré par le calcul du développement du viriel, mais il n'y a pas de correspondance simple entre ces diagrammes et les contributions associées aux diverses espèces chimiques susceptibles de se former dans le système. Ces diagrammes sont par conséquent mal adaptés pour décrire une phase totalement ou partiellement recombinaisonnée d'un plasma quantique. Le problème est qu'un diagramme donné fait apparaître un ensemble d'interactions de paire entre boucles qui peut être *incomplet* dans le sens où les particules incluses dans les différentes boucles n'interagissent pas forcément toutes entre elles.<sup>1</sup> Il est possible de remédier à ce problème en effectuant des réorganisations et resommations de termes dans les séries diagrammatiques. Ces réarrangements non triviaux, basés sur des identités remarquables entre facteurs combinatoires, sont détaillés dans l'article [7]. Le résultat final est la représentation en clusters écrantés — la Screened Cluster Représentation (SCR) — des grandeurs d'équilibre d'un plasma quantique.

D'après la SCR [7], les grandeurs d'équilibre peuvent s'exprimer, dans l'ensemble grand-canonique, comme des séries diagrammatiques faisant intervenir des graphes composés d'un nombre croissant de particules, un facteur de fugacité  $z_\alpha = e^{\beta\mu_\alpha}$  étant associé à chaque particule. Rappelons que les fugacités  $z_\alpha$  tendent vers 0 dans la limite de basse densité. Les diagrammes de la SCR ont la même structure topologique (vertex simplement connecté par des liens) que les diagrammes usuels de Mayer. Les points (ou vertex) des graphes sont remplacés par des clusters de particules  $C_i$ , de poids statistique  $Z_\phi^T(C_i)$ . Un cluster  $C_i$  fait intervenir un nombre donné de particules, par exemple  $N_p^{(i)}$  protons et  $N_e^{(i)}$  électrons. L'intégration sur l'espace de phase avec la mesure  $dC_i$  correspond à sommer sur les différentes manières de répartir les  $N_p^{(i)}$  protons et  $N_e^{(i)}$  électrons en différentes boucles protoniques (resp. électroniques) pouvant contenir un ou plusieurs protons (resp. électrons) et à intégrer sur les positions et formes de ces boucles. Les graphes sont composés d'un ou plusieurs clusters, deux clusters pouvant être connectés par au plus un lien  $F_\phi$  qui peut être  $-\beta\Phi$ ,  $\beta^2\Phi^2/2!$  ou  $-\beta^3\Phi^3/3!$  où  $\Phi$  est la somme des interactions

1. Dans les graphes de Mayer quantiques, les interactions apparaissent principalement sous la forme de facteurs (ou liens) de Mayer  $f_{ij} = e^{-\beta\phi(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)} - 1$  où  $\phi(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j)$  est le potentiel effectif écranté entre une boucle  $i$  et une boucle  $j$ . Il est clair que les particules n'interagissent pas toutes entre elles dans un diagramme donné car d'une part les boucles ne sont pas forcément toutes reliées entre elles par des liens de Mayer, et le terme  $-1$  dans le lien  $f_{ij}$  correspond d'autre part à une absence d'interaction entre les boucles  $i$  et  $j$ .

écrantées  $\phi$  entre les boucles d'un cluster, et les boucles d'un autre cluster. La série diagrammatique fait intervenir tous les diagrammes connexes topologiquement différents, auxquels on associe un facteur de symétrie comme d'habitude, avec quelques restrictions simples nécessaires pour éviter des doubles comptages. L'expression complète des règles diagrammatiques et des formules mathématiques définissant les poids et les liens sont donnés dans l'article [7]. Quelques diagrammes intervenant dans la représentation en clusters écrantés de la densité de protons  $\rho_p$  en termes des fugacités  $z_p$  et  $z_e$  des protons et électrons sont montrés dans l'équation suivante

$$\rho_p = \begin{array}{c} \text{Diagram 1} \\ \text{Diagram 2} \\ \text{Diagram 3} \\ \text{Diagram 4} \\ \text{Diagram 5} \\ \text{Diagram 6} \end{array} + \dots \quad (3.1)$$

La représentation en clusters écrantés résulte de resommations systématiques dans les séries en fugacités qui sont rendues possibles grâce à la structure mathématique simple, sur le plan formel, du système équivalent classique de boucles qui interagissent via une interaction de paire. Il est remarquable que ces resommations préservent la structure topologique des graphes de Mayer de sorte que le résultat final s'exprime en termes de règles diagrammatiques simples semblables à celles des graphes de Mayer usuels. Le poids statistique  $Z_\phi^T(C_i)$  d'un cluster et les liens  $F_\phi$  s'expriment de plus uniquement en terme du potentiel écranté  $\phi$  issu de la technique de resommation d'Abe-Meeron bien connue dans le cas d'un plasma classique.

Les diagrammes de la SCR décrivent, simultanément et de manière cohérente, les effets de

- **Recombinaison** : Le poids statistique  $Z_\phi^T(C)$  d'un cluster de particules incorpore les effets de la mécanique quantique et des interactions coulombiennes de manière *non perturbative*. Seules des ensembles de particules en interaction complète apparaissent dans ce poids statistique de sorte que les contributions liées aux espèces chimiques susceptibles d'être formées par un ensemble de  $N_p$  protons et  $N_e$  électrons en interaction émergent à basse densité et à basse température.
- **Ecran** : Toutes les divergences liées à la décroissance lente du potentiel de Coulomb ont été éliminées par les resommations qui ont fait émerger un potentiel effectif  $\phi$  intégrable qui tient compte des effets d'écrans dus aux charges ionisées.

**Potentiel effectif** Les propriétés du potentiel effectif  $\phi$ , qui peut être vu comme l'analogue quantique du potentiel de Debye, sont étudiées dans l'article [29]. Le comportement de  $\phi$  en fonction de la distance est illustré à la Fig. 3.3.

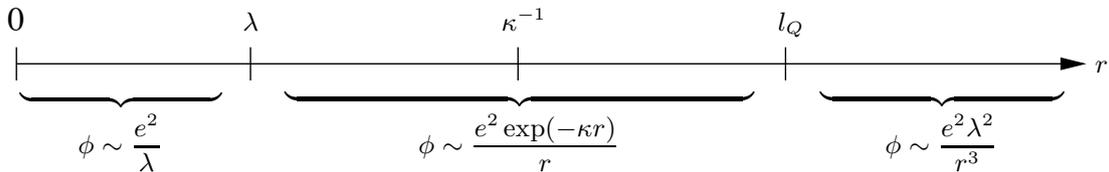


FIGURE 3.3 – Ordre de grandeur du potentiel  $\phi$  en fonction de la distance  $r$  entre boucles. Les longueurs caractéristiques sont  $\lambda$  (longueur d'onde thermique de de Broglie),  $\kappa^{-1}$  (longueur de Debye) et  $l_Q = \kappa^{-1}|\ln(\kappa\lambda)|$ . Dans la région  $\lambda < r < l_Q$ , les interactions sont écrantées exponentiellement rapidement comme décrit par le potentiel classique de Debye. Aux très grandes distances ( $r > l_Q$ ),  $\phi$  est dominé par des interactions multipolaires qui ne sont pas écrantées.

**Emergence des espèces chimiques** Considérons un graphe  $G$  composé d'un unique cluster  $C(N_p, N_e)$  contenant  $N_p$  protons et  $N_e$  électrons. Le poids statistique  $Z_\phi^T(C)$  du cluster fait intervenir d'une part un facteur de fugacité  $\exp(\beta\mu N)$  associé aux  $N = N_p + N_e$  particules, et d'autre part des termes d'interaction, en particulier des facteurs de Boltzmann  $\exp(-\beta\phi(\mathcal{L}_i, \mathcal{L}_j))$  qui décrivent, de manière non perturbative, les interactions écrantées entre les différentes particules (regroupées en boucles). Dans la limite de basse densité, le potentiel effectif  $\phi$  tend vers le potentiel nu de Coulomb. En utilisant la formule de Feynman-Kac, l'intégration sur les degrés de liberté internes (positions et formes des boucles) du cluster peut s'exprimer, dans la limite d'une densité nulle, en terme d'une trace proprement antisymétrisée sur les éléments de matrice de l'opérateur de Gibbs associé à l'Hamiltonien coulombien  $H_{N_p, N_e}$ . La contribution du graphe  $G$  est alors proportionnelle à

$$Z(N_p, N_e) = \frac{(2\pi\lambda_{N_p, N_e}^2)^{3/2}}{\Lambda} \text{Tr}[\exp(-\beta H_{N_p, N_e}) - \dots]. \quad (3.2)$$

Cette trace converge malgré la longue portée du potentiel de Coulomb grâce aux termes de troncation (termes ... non écrits ici explicitement) hérités des resommations qui décrivent des effets d'écran par les charges ionisées. La trace (3.2) fait apparaître des contributions associées aux états liés (espèces chimiques) que peuvent former  $N_p$  protons et  $N_e$  électrons. La fonction de "partition"  $Z(N_p, N_e)$ , qui est bien définie dans le vide, pondère à température finie ces contributions des états liés.

La représentation en clusters écrantés fait ainsi apparaître à la fois

*les contributions des différentes espèces chimiques susceptibles de se former à basse température*

via les poids statistiques des clusters, et

*les interactions coulombiennes écrantées entre ces espèces,*

via les liens  $\Phi$ ,  $\Phi^2$  et  $\Phi^3$  et via certaines contributions dans le poids statistiques des clusters. Le dernier diagramme représenté dans l'éq. (3.1) décrit par exemple des interactions de type van der Waals lorsque les deux clusters contenant une paire électron-proton ( $\approx$  atome d'hydrogène) sont éloignés l'un de l'autre. Le poids statistique du cluster contenant deux protons et deux électrons [premier diagramme dans la seconde ligne de (3.1)] fait intervenir non seulement les contributions des états liés de la molécule  $H_2$  (qui sont, à basse température, les contributions dominantes de ce diagramme), mais aussi de ses produits de dissociation qui apparaissent dans les équilibres chimiques  $H_2 \rightleftharpoons 2H$ ,  $H_2 \rightleftharpoons H_2^+ + e$ ,  $H_2 \rightleftharpoons H^- + p$ ,  $H_2 \rightleftharpoons H + p + e$  et  $H_2 \rightleftharpoons 2p + 2e$ . La représentation en clusters écrantés donne une solution mathématique, formellement exacte, au problème de la divergence des fonctions de partition interne des atomes, ions et molécules et permet de s'affranchir des approximations (cf. page 13) inhérentes à l'approche chimique.

### 3.2 Article [8] : développement SLT de l'équation d'état

Dans l'article [8], nous avons utilisé la représentation en clusters écrantés (§ 3.1) pour calculer les premières corrections non-idéales à la théorie de Saha pour un gaz d'hydrogène partiellement ionisé. Le plasma quantique d'électrons et de protons est considéré dans la limite SLT définie en (2.26), qui est la limite d'échelle de basse densité et de basse température adaptée pour étudier, dans le cadre de l'approche physique, un gaz d'hydrogène atomique partiellement ionisé.

Dans l'ensemble grand-canonique, les paramètres thermodynamiques standards sont  $T$  et  $\mu$ , où le potentiel chimique moyen  $\mu$  [cf. (2.14)] détermine la densité commune de particules  $\rho = \rho_p = \rho_e$ . On rappelle que la limite SLT, définie par  $T \rightarrow 0$  à  $\gamma > 0$  fixé, introduit le paramètre  $\gamma$  via la paramétrisation (2.24). Ce paramètre  $\gamma$  contrôle le taux exponentiel avec laquelle la densité

diminue lorsque  $T \rightarrow 0$ , et, par voie de conséquence [cf. (2.25)], le taux de ionisation du gaz parfait obtenu dans la limite  $T \rightarrow 0$ . La paramétrisation (2.24) correspond à introduire un changement de variables  $(T, \mu) \longleftrightarrow (T, \gamma)$ . La densité  $\rho$ , qui dépend des variables  $T$  et  $\mu$  dans l'ensemble grand-canonique (ou des variables  $T$  et  $z = e^{\beta\mu}$ ), peut donc également être vue comme une fonction  $\rho(T, \gamma)$ . La connaissance de cette fonction détermine entièrement les diverses propriétés thermodynamiques du système. La représentation en clusters écrantés de  $\rho(T, z)$  fournit une représentation diagrammatique explicite de cette fonction qui est bien adaptée pour calculer son comportement asymptotique dans la limite SLT  $T \rightarrow 0$  à  $\gamma$  fixé.

L'étude des diagrammes issus de la SCR (voir [8] ou la présentation succincte dans [3]) montre que les termes dominants de  $\rho(T, \gamma)$  dans la limite SLT sont issus des deux premiers diagrammes dans la série (3.1) et valent

$$\rho(T, \gamma) \simeq \rho^* \left( \gamma + \frac{\gamma^2}{2} \right) (1 + \dots), \quad T \rightarrow 0, \quad (3.3)$$

où  $\rho^* = \rho^*(T)$  est défini en (2.7). Les deux termes dominants dans (3.3) correspondent à ceux prédits par la théorie de Saha :  $\rho^* \gamma$  s'interprète comme la densité idéale de charges ionisées  $\rho_p^{(\text{id})}$ , et  $\rho^* \gamma^2/2$  comme la densité idéale d'atomes d'hydrogène  $\rho_H^{(\text{id})}$  [cf. eqs. (2.20), (2.21) et (2.24)]. Les termes négligés dans les points de suspension dans (3.3) décroissent exponentiellement plus vite que les termes dominants lorsque  $T \rightarrow 0$ , en accord avec le résultat (2.27) du théorème de la limite atomique.

L'ordre de grandeur d'un diagramme résulte, grosso modo, de la compétition entre différents facteurs qui s'annulent ou explosent exponentiellement vite lorsque  $T \rightarrow 0$ . Les fugacités des particules introduisent le facteur exponentiellement décroissant  $\exp(\beta\mu N)$ , où  $N$  est le nombre de particules dans le diagramme, tandis que l'intégration sur le poids statistique des clusters fait apparaître des facteurs exponentiellement croissants  $\exp(-\beta E_{N_p, N_e}^{(0)})$ , où  $E_{N_p, N_e}^{(0)} \leq 0$  est l'énergie du fondamental de  $N_p$  protons et  $N_e$  électrons en interaction dans un cluster. Comme le potentiel effectif  $\Phi$  décrivant les interactions entre clusters dépend de la fugacité via le longueur d'écran de Debye  $\kappa^{-1} = (8\pi\beta e^2 [\rho_p^{(\text{id})} + \rho_e^{(\text{id})}])^{-1/2} \sim z^{-1/2}$ , l'intégration sur les positions des clusters peut faire apparaître également des puissances demi-entières de la fugacité, similairement au cas du développement du viriel. Cette compétition entre facteurs exponentiels croissants d'origine énergétique et facteurs décroissants d'origine entropique apparaît déjà sur les formules élémentaires (2.20)-(2.22) des densités idéales.

Dans l'article [8], toutes les contributions à la fonction  $\rho(T, \gamma)/\rho^*$  décroissant plus lentement ou comme  $\exp(\beta E_H)$  dans la limite SLT ont été calculées. Ces contributions proviennent des diagrammes de la SCR représentés dans la Fig. 3.4. Après élimination, au profit de la densité  $\rho$ , de  $\gamma$  entre le développement SLT de  $\rho(T, \gamma)/\rho^*$  et celui de la pression  $\beta P(T, \gamma)/\rho^*$  (tronqués tous deux à l'ordre  $\exp(\beta E_H)$  inclus), on obtient le développement SLT de l'équation d'état

$$P(T, \rho) \simeq P_{\text{Saha}} + \sum_{k=1}^5 P_k, \quad P_k = \frac{\rho^*}{\beta} b_k(\rho/\rho^*) \alpha_k(\beta), \quad T \rightarrow 0. \quad (3.4)$$

Toutes les contributions dans (3.4) à la pression adimensionnée  $\beta P/\rho^*$  décroissant plus vite que  $\exp(\beta E_H)$  sont négligées. Le terme dominant  $P_{\text{Saha}}$  correspond bien à l'expression (2.8) prédite par la théorie de Saha. La somme dans (3.4) donne analytiquement les cinq premières corrections non-idéales  $P_k$  à l'équation de Saha. Les formules explicites des fonctions  $b_k$  et  $\alpha_k$  sont données dans l'article [8] (et rappelées dans l'article [6]). Les fonctions  $b_k$  sont de simples fonctions algébriques du rapport  $\rho/\rho^*$ . Les fonctions  $\alpha_k$  décroissent exponentiellement rapidement lorsque  $T \rightarrow 0$ ,  $\alpha_k(\beta) \sim \exp(-\beta\delta_k)$ , avec présence possible d'un facteur multiplicatif contenant une puissance de  $\beta$ . Le développement SLT est ordonné par rapport aux taux de décroissance

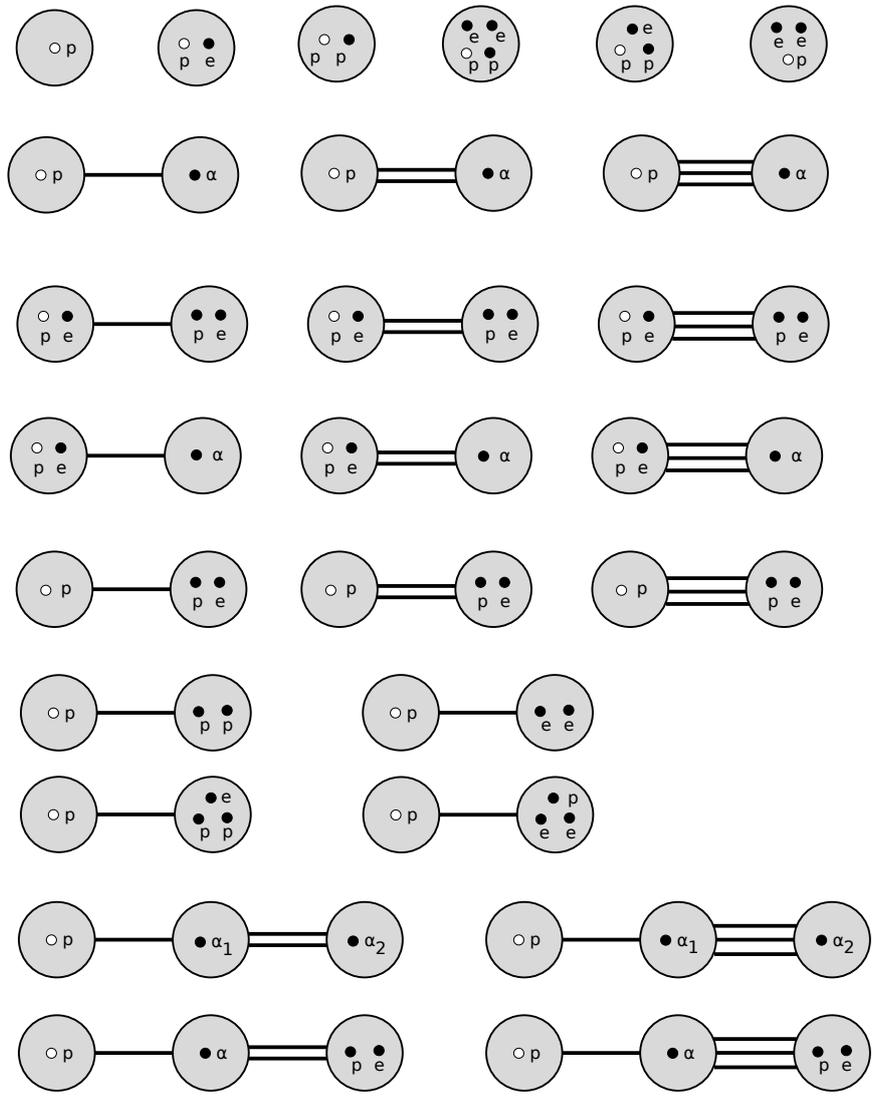


FIGURE 3.4 – Tous les diagrammes de la représentation en clusters écrantés contribuant à l'ordre  $\exp(\beta E_H)$  à l'équation d'état d'un gaz d'hydrogène partiellement ionisé. La particule d'espèce  $\alpha$  peut être un électron (e) ou un proton (p).

$0 < \delta_1 < \delta_2 < \dots$ . Le contenu physique et le taux de décroissance des cinq premières corrections  $P_k$  à l'équation d'état idéale de Saha sont indiqués dans la table suivante :

| Correction $P_k$ | Contenu physique                                   | $\delta_k$ (in eV)               |
|------------------|--|----------------------------------|
| $P_1$            | polarisation du plasma autour des charges ionisées | $ E_H /2 \simeq 6.8$             |
| $P_2$            | formation de molécules, interactions atome-atome   | $ 3E_H - E_{H_2}  \simeq 9.1$    |
| $P_3$            | excitations atomiques, interactions charge-charge  | $3 E_H /4 \simeq 10.2$           |
| $P_4$            | formation d'ions, interactions atome-charge        | $ 2E_H - E_{H_2^+}  \simeq 11.0$ |
| $P_5$            | fluctuations de la polarisation du plasma          | $ E_H  \simeq 13.6$              |

Le développement (3.4) de l'équation d'état incorpore, de manière exacte, tous les effets induits par la mécanique quantique, la température finie, et les interactions coulombiennes dans le système considéré jusqu'à l'ordre  $\exp(\beta E_H)$  inclus. Les excitations thermiques des atomes, molécules et ions apparaissent dans les fonctions  $\alpha_k(\beta)$  via les fonctions de "partition" de clusters  $Z(1, 1)$ ,  $Z(2, 1)$ ,  $Z(1, 2)$  et  $Z(2, 2)$ . Soulignons que ces contributions sont mélangées avec des termes décrivant des interactions entre les produits de dissociation de ces clusters. La correction  $P_3$ , qui décrit les excitations internes des atomes d'hydrogène, fait par exemple également intervenir des contributions des états de diffusion d'une paire électron-proton. La première correction  $P_1$  à la pression de Saha est équivalente à celle déduite d'une équation de Saha modifiée obtenue dans le cadre de la théorie de perturbation du problème à  $n$ -corps [107]. Toutes les corrections  $P_k$ ,  $k \geq 2$ , sont entièrement nouvelles, de même que la structure mathématique de l'équation (3.4).

Dans une phase entièrement ionisée, le rapport  $\rho/\rho^* \ll 1$  est très petit [cf. eq. (2.9)]. En développant les termes de (3.4) en puissances de  $\rho/\rho^*$ , on retrouve le développement du viriel (2.15). Cela a été vérifié explicitement jusqu'à l'ordre  $\rho^2$ , en utilisant le fait que les fonctions de partition  $Z(1, 1)$ ,  $Z(2, 0)$  et  $Z(0, 2)$  sont reliées aux fonctions d'Ebeling  $Q(x)$  et  $E(x)$  définies dans la section 2.3.2. Par rapport au développement du viriel, le développement SLT (3.4) contient donc des termes d'ordre arbitrairement élevé dans la densité  $\rho$ . Le développement SLT peut ainsi être vu comme une extension rigoureuse, non perturbative dans la densité, du développement du viriel au cas d'une phase atomique partiellement, ou même totalement, recombinaison. Signalons en passant un article très récent d'Ebeling et al. [65] dans lequel des resommations sont utilisées pour étendre le domaine de validité du développement du viriel.

### 3.3 Articles [4, 6] : résultats numériques et comparaisons

Il est intéressant et utile d'évaluer numériquement les formules analytiques du développement SLT décrit dans la section 3.2, et de comparer les résultats avec d'autres prédictions existant dans la littérature, également obtenues dans le cadre de l'approche physique. C'est l'objet des articles [4, 6], dans lequel nous comparons nos prédictions sur l'équation d'état avec des résultats de simulations numériques quantiques Path Integral Monte Carlo (PIMC) [124] et avec la célèbre équation d'état tabulée OPAL [151]. Outre ces comparaisons, l'article [6] contient également le calcul du développement SLT de l'énergie interne  $U = U(T, \rho)$  du système.

Le développement SLT (3.4) est obtenu dans une limite jointe  $T \rightarrow 0$  et  $\rho \rightarrow 0$ , mais on peut raisonnablement s'attendre à ce qu'il fournisse des prédictions fiables tant que la température et la densité ne sont pas trop élevées. Comme le petit paramètre du développement est le facteur  $\exp(\beta E_H)$ , il est nécessaire que la température soit inférieure au Rydberg ( $T < T_{\text{Rydberg}}$ , où  $T_{\text{Rydberg}} = |E_H|/k \simeq 158\,000$  K). La densité doit de plus être suffisamment faible pour que le gaz soit bien en phase atomique et non pas en phase moléculaire, et pour que les interactions entre charges libres et atomes soient faibles. La figure 3.5 montre la région du diagramme de phase

dans laquelle nos calculs ont montré que le développement SLT fournit des résultats précis. Il est intéressant de voir que l'adiabate du soleil, pour la partie décrivant les zones extérieures “froides” du soleil, se trouve dans le domaine de validité du développement SLT, tandis que la partie concernant les zones intérieures denses et chaudes  $T > T_{\text{Rydberg}}$  se trouve dans le domaine de validité du développement du viriel.

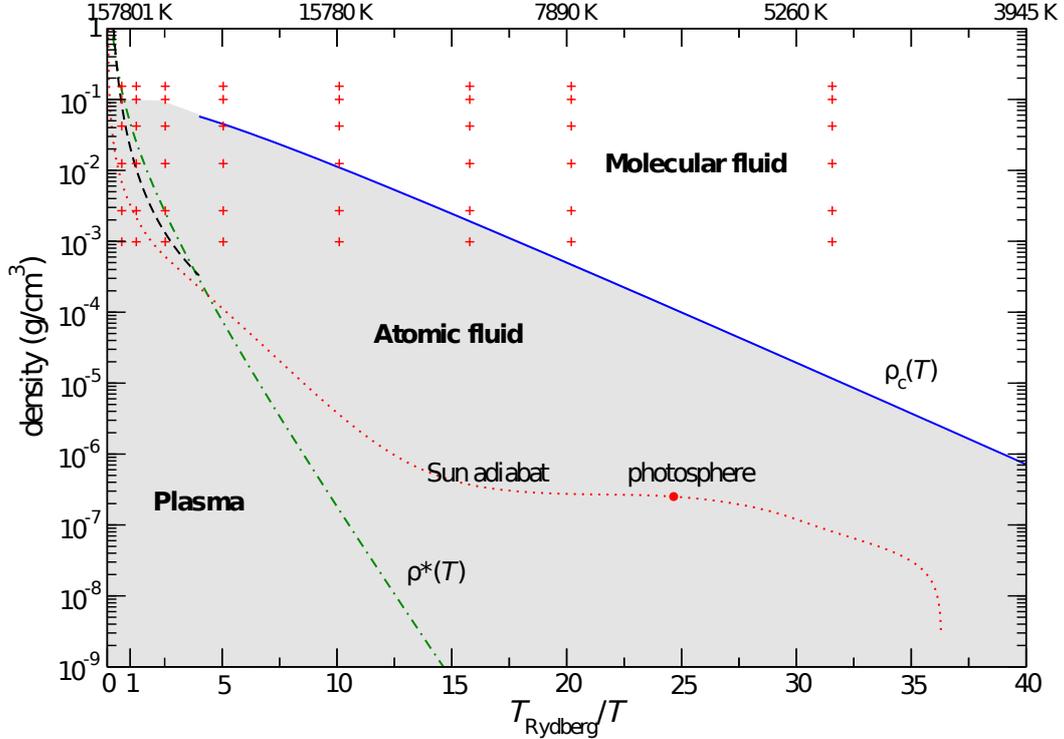


FIGURE 3.5 – (reproduite de l'article [6]) Diagramme de phase de l'hydrogène à basse densité dans le plan  $\rho - 1/T$ . La densité  $\rho^*(T)$  [eq. (2.7)] donne une limite supérieure pour le domaine de validité du développement du viriel, qui est valable dans la phase plasma uniquement. La ligne traitillée correspond à un paramètre de couplage  $\Gamma = 0.5$ . Le développement SLT est valable dans la phase plasma et dans la phase atomique jusqu'à la densité  $\rho_c(T)$  (ligne continue bleue), qui signale le début de la phase moléculaire. La ligne pointillée rouge indique l'adiabate du soleil (données issues du modèle [68]), ainsi que le point correspondant à la photosphère. Les croix repèrent des états thermodynamiques pour lesquels des résultats de simulation sont disponibles [124].

Une difficulté dans les calculs numériques de l'équation d'état SLT est que les traces tronquées  $Z(N_p, N_e)$  [cf. (3.2)] ne peuvent être calculées exactement que dans le cas à deux particules, où les contributions des fonctions  $Z(1, 1)$ ,  $Z(2, 0)$  et  $Z(0, 2)$  sont reliées aux fonctions d'Ebeling  $Q(x)$  et  $E(x)$  (§2.3.2). Ce problème se pose pour le calcul explicite des corrections  $P_2$  et  $P_4$  (les corrections  $P_1$ ,  $P_3$  et  $P_4$  sont calculables exactement). Les fonctions de cluster d'ordre supérieur, qui interviennent dans les fonctions  $\alpha_2(\beta)$  et  $\alpha_4(\beta)$  et qui décrivent les contributions des ions  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}^-$  et de la molécule  $\text{H}_2$ , ont été estimées dans les articles [4, 6] à l'aide d'une modélisation simple des traces de la forme (3.2) en terme des fonctions de partition d'un rotateur rigide pour les rotations et d'un oscillateur harmonique pour les vibrations. Cette approche fournit des valeurs précises à basse température ( $T$  petit devant les énergies de dissociation des ions et molécules), mais uniquement des ordres de grandeur aux températures plus élevées. Un calcul Monte Carlo quantique sur un modèle simplifié des contributions moléculaires dans  $\alpha_2(\beta)$  montre que des valeurs raisonnables sont obtenues avec cette approche même à des températures relativement élevées (cf. Fig. 3.6).

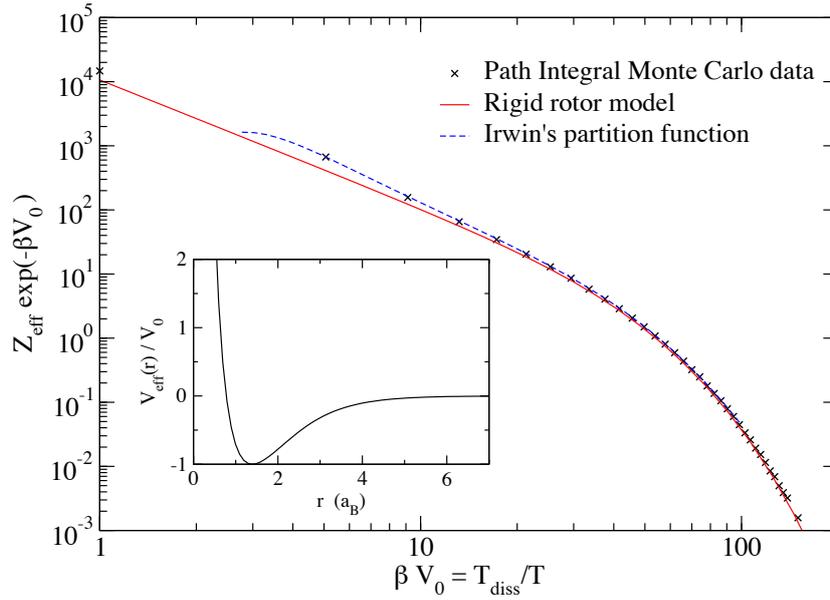


FIGURE 3.6 – (reproduite de l'article [6]) La trace tronquée  $Z_{\text{eff}} = \text{Tr}[\exp(-\beta H_{\text{eff}}) - \exp(-\beta H_0)]$  pour une particule quantique dans le potentiel effectif proton-proton  $V_{\text{eff}}(r)$  d'une molécule  $\text{H}_2$ , issu d'un calcul de chimie quantique et représenté dans l'encart.  $V_0$  est la profondeur du puits de  $V_{\text{eff}}(r)$  et  $H_0$  est l'Hamiltonien de la particule libre. Les croix correspondent à un calcul Monte Carlo quantique numériquement exact et la courbe continue (rouge) à une approximation de type rotateur rigide [6]. La courbe traitillée (bleue), valable pour  $T < 16\,000$  K, est la fonction de partition calculée par Irwin en sommant explicitement sur des niveaux d'énergie des états de rotation-vibration. La température de dissociation de la molécule  $\text{H}_2$  est  $T_{\text{diss}} = V_0/k = 55459$  K.

La figure 3.7 montre une comparaison entre les prédictions de l'équation d'état SLT pour la pression le long de l'isochore de basse densité  $10^{-10}$  g/cm<sup>3</sup> avec celles des tables OPAL. Les déviations  $\delta P = P - P_{\text{Saha}}$  restent petites, sauf aux très basses températures en raison de la formation de molécules. J'ai montré que les différences d'un ordre de grandeur prédites dans l'intervalle  $3000 \text{ K} < T < 10\,000 \text{ K}$  proviennent du fait que les tables OPAL n'emploient pas la valeur exacte  $E_{\text{H}} \simeq -me^4/(2\hbar^2) \simeq -13.5983$  eV de l'énergie de liaison de l'atome, mais le Rydberg ( $E_{\text{H}} \simeq 1\text{Ry} \simeq -13.65057$  eV). Cette différence d'énergie de liaison induit en effet des déviations à l'équation d'état idéale de Saha qui peuvent être, à basse densité, plus importante que la première correction  $P_1$  !

L'article [6] contient des comparaisons détaillées, pour la pression  $P$  et l'énergie interne  $U$ , entre l'équation d'état SLT, les tables OPAL, et des résultats de simulation PIMC, le long de différentes isochores et isothermes d'un gaz d'hydrogène pur. De manière générale, un très bon accord est trouvé entre ces prédictions d'origines différentes (si l'on prend soin de se restreindre au régime de validité du développement SLT). Des comparaisons le long de l'isochore  $10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup> (gaz le plus dilué pour lequel des résultats de simulation PIMC existent, cf. Fig. 3.5) sont montrées par exemple dans la figure 3.8.

Aux températures  $T > 30\,000$  K et aux densités  $\rho \geq 10^{-2}$  g/cm<sup>3</sup>, des déviations apparaissent, voir Fig. 3.8 et les figures dans [6]. A ces températures élevées, les approximations utilisées dans [6] pour le calcul des fonctions  $\alpha_2(\beta)$  et  $\alpha_4(\beta)$  ne sont plus suffisamment précises. Noter qu'aux températures et densités élevées, des écarts entre l'équation d'état OPAL et les points de simulation PIMC existent également.

Aux basses densités et basses températures, il est très satisfaisant que les formules analytiques simples du développement SLT prédisent de manière fiable les propriétés thermodynamiques du

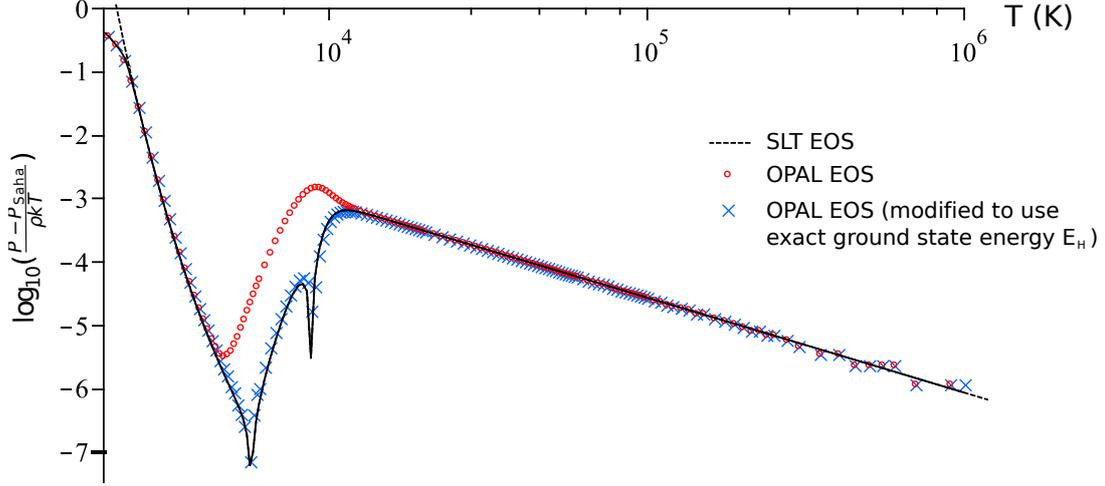


FIGURE 3.7 – (reproduite de l'article [5]) Log plot of deviations to the ideal Saha pressure along isochore  $10^{-10}$  g/cm<sup>3</sup>. The analytical SLT equation of state (dashed line) is compared with the tabulated OPAL equation of state (circles). The crosses correspond to the OPAL EOS modified to account for the finite mass of the proton in the binding energy of the hydrogen atom, see [5].

gaz d'hydrogène, sans nécessiter d'introduire aucune tabulation. Les différentes contributions physiques apparaissent clairement dans les différentes corrections  $P_k$ . Les simulations PIMC ne peuvent pas fournir de prédictions aux très basses densités en raison d'un échantillonnage insuffisant.

### 3.4 Article [5] : transition entre la phase atomique et la phase moléculaire

La représentation en clusters écrantés (§ 3.1) permet d'étudier le gaz d'hydrogène également dans d'autres régimes que celui du gaz atomique partiellement ionisé capturé par la limite SLT. Dans l'article [5], j'ai calculé une équation d'état capable de décrire non seulement le régime d'ionisation atomique, mais aussi le régime de dissociation moléculaire  $H_2 \rightleftharpoons 2H$ , comme illustré à la figure 3.9.

La transition vers la phase moléculaire est gouvernée par la fonction de partition de cluster  $Z(2, 2)$ , qui est une quantité bien définie mais qui a été calculée approximativement dans [5]. Remarque que les prédictions des simulations PIMC sont entachées de grandes incertitudes dans cette région de transition. Des calculs précis de la fonction de cluster  $Z(2, 2)$  amélioreraient significativement notre compréhension de la thermodynamique d'un gaz d'hydrogène moléculaire.

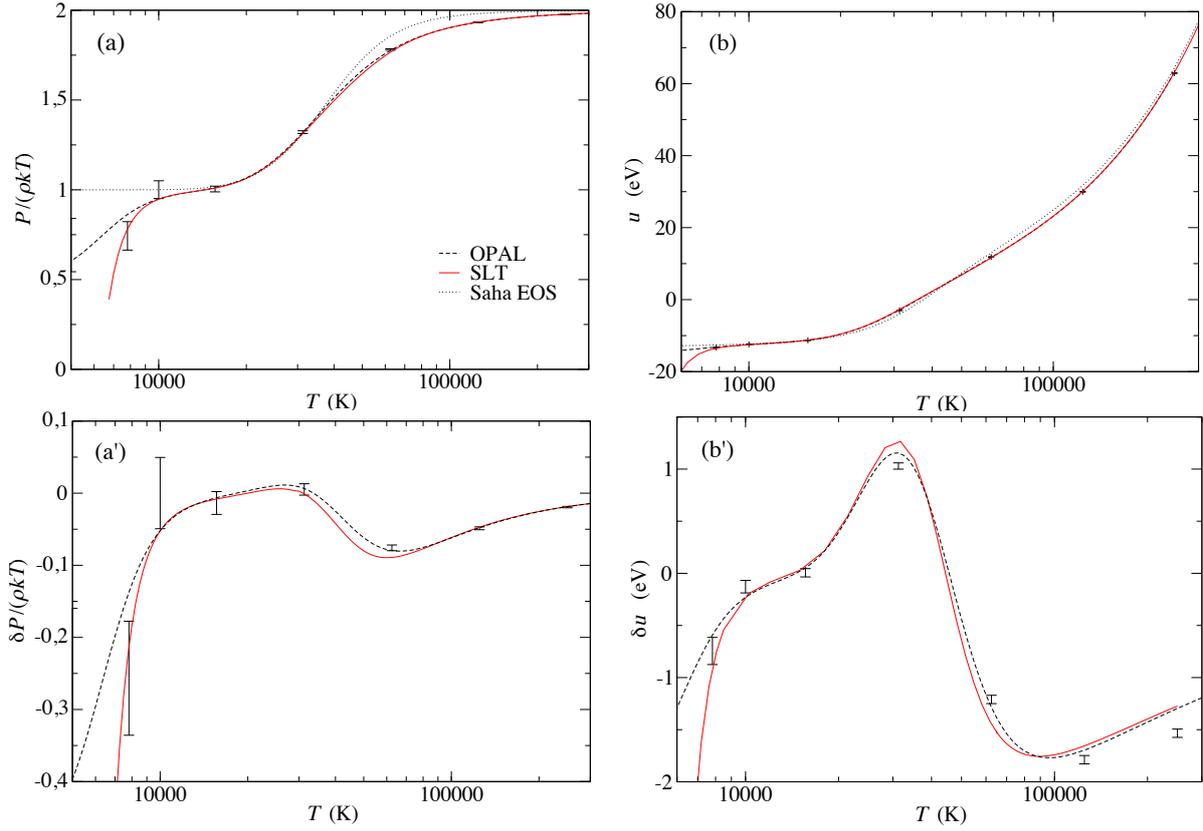


FIGURE 3.8 – (reproduite de l'article [5]) Pressure (a) and internal energy (b) per electron-proton pair as a function of temperature along isochore  $10^{-3} \text{ g/cm}^3$ , according to SLT EOS (red (light gray) line), OPAL EOS (dashed line), and ideal Saha EOS (dotted line). Points with error bars are simulation results of Ref. [124]. Plots (a') and (b') show deviations to the ideal Saha values along the isochore.

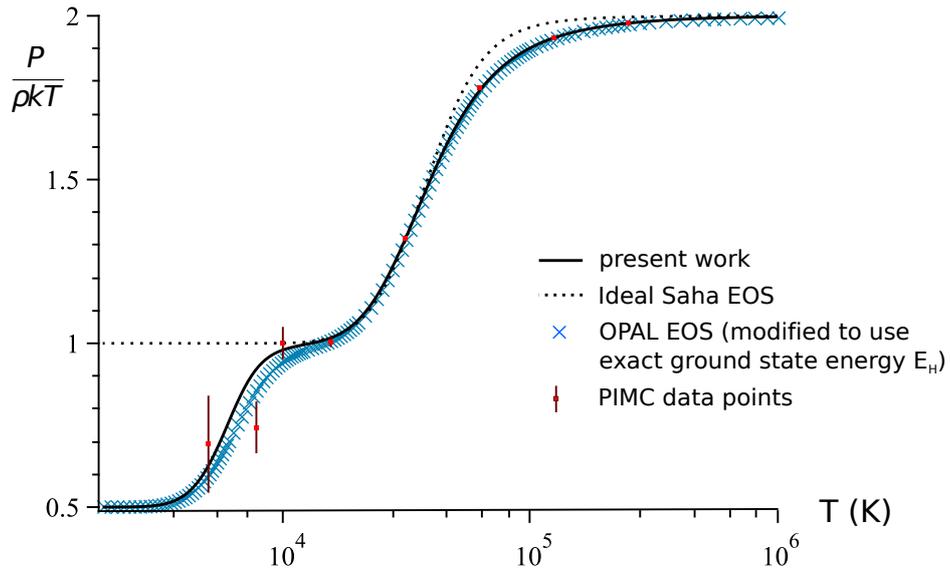


FIGURE 3.9 – (reproduite de l'article [5]) Pressure along isochore  $10^{-3} \text{ g/cm}^3$ . Crosses correspond to the OPAL EOS [151]. Numerical results of PIMC simulations [124] are also shown with their error bars.

## Deuxième partie

# Simulations moléculaires avec interactions à longue portée



# 1 | Traitement des interactions à longue portée dans les simulations

## 1.1 Introduction

Des simulations fiables de systèmes dans lesquels agissent des forces à longue portée (électrostatiques ou gravitationnelles) ne peuvent être réalisées qu'en employant des méthodes capables de capturer les effets collectifs induits par ces interactions aux grandes échelles. Il est clair depuis longtemps qu'une simple méthode de troncation (où l'on néglige les interactions entre particules éloignées d'une distance supérieure à une certaine valeur  $r_c$ ) conduit à de sérieux artefacts dans les simulations. Ces artefacts sont particulièrement marqués dans les simulations de plasmas, où il est clairement obligatoire d'utiliser des méthodes plus sophistiquées [83, 12], mais une sensibilité des résultats à la distance de troncation apparaît également dans des systèmes tels que de l'interface air/eau [72], l'interface lipide/eau [14, 72] et dans d'autres systèmes [102]. La littérature est riche en travaux méthodologiques sur un traitement précis et efficace des interactions à longue portée dans les simulations, voir les livres [12, 75, 145] et articles de revue [94, 18, 154, 102, 121].

Dans le cas de simulations en conditions aux bords périodiques, ce qui représente la grande majorité des simulations, il existe essentiellement deux approches pour traiter les interactions électrostatiques :

- **Méthode du champ de réaction** : les interactions au-delà de la distance  $r_c$  sont calculées par une théorie de champ moyen, qui peut être l'électrostatique macroscopique ou l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée (méthode Generalized Reaction Field [185]).
- **Méthode de sommes sur réseau (par exemple sommes d'Ewald)** : les interactions sont calculées explicitement avec toutes les particules, y compris celles dans les copies périodiques de la boîte de simulation.

La méthode du champ de réaction est simple à mettre en oeuvre et fonctionne bien dans le cas de systèmes homogènes et isotropes [31, 130, 103]. Je me suis intéressé dans mes travaux exclusivement aux méthodes de sommes sur réseau car

- Elles correspondent à résoudre exactement l'équation de Poisson en accord avec les conditions aux bords périodiques appliquées à la boîte de simulation
- Elles ne demandent pas forcément plus de temps de calculs que la méthode du champ de réaction grâce aux algorithmes de calcul rapide de sommes d'Ewald [137, 97]
- Elles peuvent être appliquées à des systèmes inhomogènes et anisotropes, contrairement à la méthode du champ de réaction.

En raison de ces avantages, et du fait que les artefacts liés à la périodicité artificielle du système sont souvent négligeables (surtout en présence d'un solvant de grande permittivité diélectrique) [169, 168, 102] ou maîtrisables [93, 95, 100], les méthodes basées sur des sommes d'Ewald sont très employées en pratique, en particulier dans les simulations de systèmes biophysiques [102].

Illustrons les problèmes qui peuvent survenir lorsqu'on emploie une méthode électrostatique inadaptée en prenant l'exemple de simulations du passage de molécules d'eau à travers une protéine transmembranaire présentant un canal non sélectif (voir Fig. 1.1) [192]. En l'absence d'un

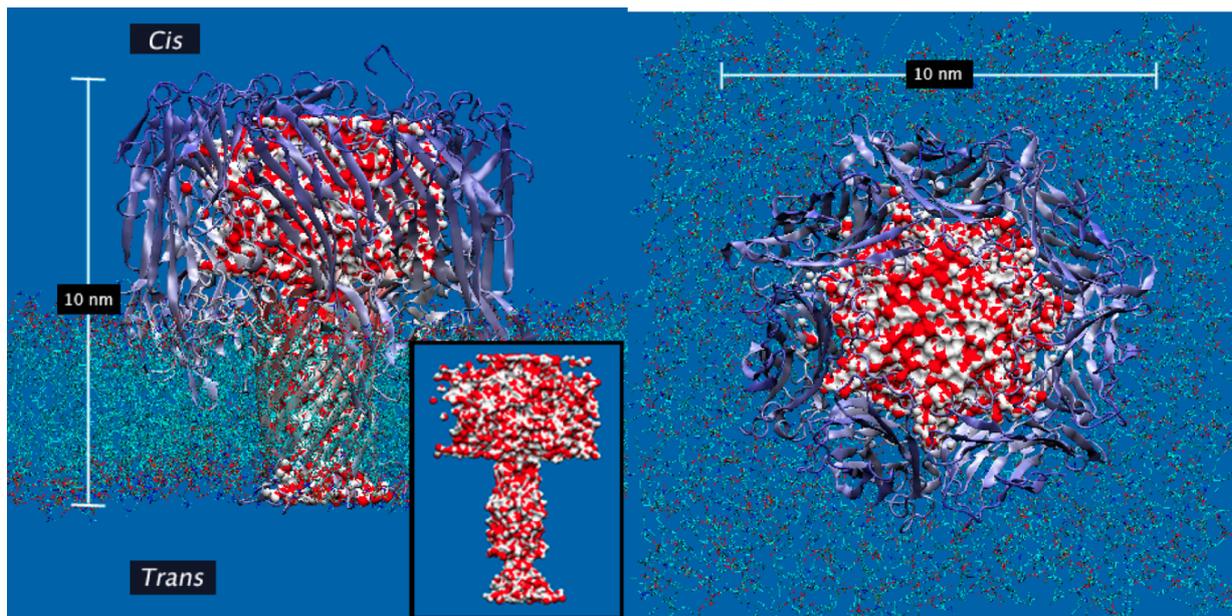


FIGURE 1.1 – (reproduite de l'article [192]) Simulation de Dynamique Moléculaire d'une protéine transmembranaire : (image de gauche) système vu de profil; (image de droite) système vu d'en-haut. La protéine (ruban violet) traverse une bicouche lipidique et les molécules d'eau (rouge et blanc) hydratent le système avec une densité d'environ  $1000 \text{ kg/m}^3$ . Le canal, de diamètre 4.6 nm dans sa partie la plus large et 1.6 nm dans sa partie la plus étroite, est rempli en moyenne par  $1426 \pm 38$  molécules d'eau. L'encart montre les molécules d'eau dans le canal de la protéine.

gradient de concentration, le flux de molécules d'eau à travers le canal doit être nul en moyenne. Comme le montre la figure 1.2, les simulations de ce système avec interactions électrostatiques calculées via des sommes d'Ewald ont bien reproduit ce fait, alors les simulations utilisant la méthode du champ de réaction, inadaptées en raison de la nature inhomogène du système, ont montré l'apparition d'un flux unidirectionnel non physique (mouvement perpétuel!), bien visible sur des temps longs. Comme second exemple, mentionnons des simulations en solvant explicite d'un fragment d'ADN, qui ont montré une dénaturation du fragment lorsqu'on emploie la méthode du champ de réaction (avec troncation basée sur des groupements de charges), tandis que la structure en double hélice est bien préservée dans les simulations employant des sommes d'Ewald [132, 108].

Ce chapitre introductif est consacré à une présentation détaillée de la méthode des sommes d'Ewald et du terme de surface lié à la convergence conditionnelle des sommes coulombiennes. Cette présentation pose les bases permettant de bien comprendre mes travaux méthodologiques sur la méthode P<sup>3</sup>M exposés au chapitre 2, ainsi que les résultats sur la réponse diélectrique de fluides polaires homogènes et inhomogènes présentés au chapitre 3.

Comme la méthode d'Ewald et le terme de surface sont des résultats classiques exposés dans des livres [12, 75, 145] et des articles de revue [94, 18, 154, 102, 121], une présentation brève des formules finales aurait pu suffire. Mais les références sus-mentionnées ne contiennent pas de *preuve mathématique* explicite du terme de surface, le lecteur étant renvoyé pour ce point difficile à la preuve longue et complexe donnée dans les articles de de Leeuw, Perram et Smith [53, 54]. Le caractère subtil des contributions de surface peut être illustré par la publication en 2007 d'un article de Herce, Garcia et Darden [86] entièrement consacré à l'interprétation du terme de surface, et par la question soulevée en 2011 dans l'article de revue [121] sur la présence d'une constante dans les contributions de surface qui ne pourrait pas être expliquée par l'électrostatique

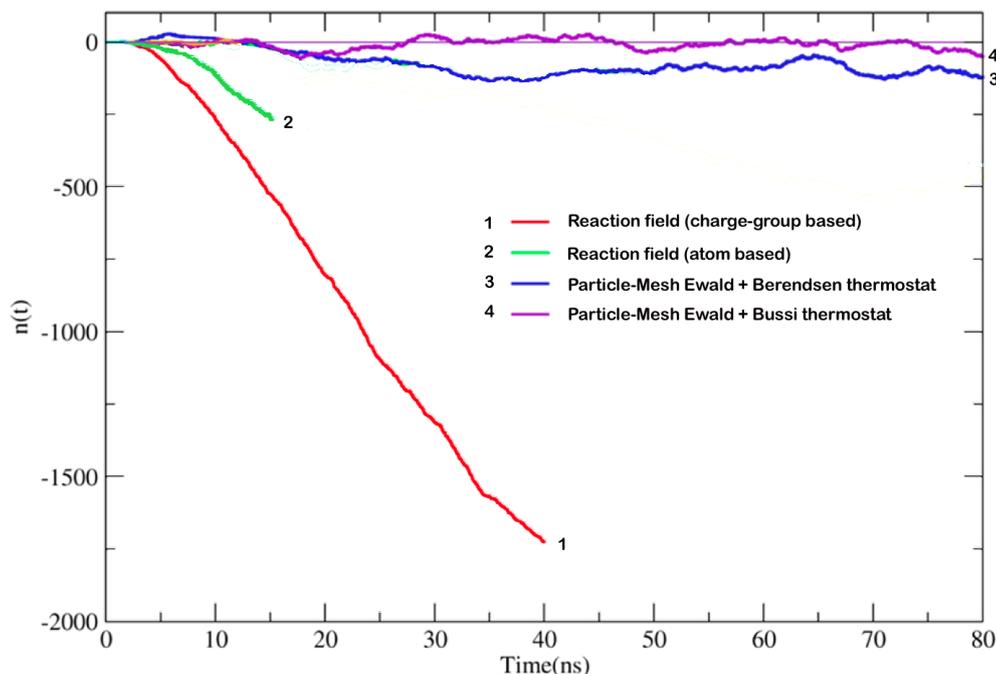


FIGURE 1.2 – (reproduite avec adaptations de l'article [192]) Nombre  $n(t)$  de molécules d'eau ayant traversé le canal, de cis vers trans, en fonction du temps. Un flux constant est observé dans les simulations utilisant la méthode du champ de réaction, que ce soit avec groupement de charges (courbe 1) ou sans groupement de charges (courbe 2). Les simulations utilisant des sommes d'Ewald (courbes 3 et 4) indiquent un flux nul. Un thermostat de Berendsen était employé dans toutes les simulations, sauf la dernière (courbe 4 violette) où le système était couplé à un thermostat de Bussi-Donadio-Parinello [39].

macroscopique. Ces facteurs m'ont incité à chercher et à rédiger une preuve simple du potentiel d'Ewald et des contributions de surface, valable dans le cas général d'une boîte de simulation pouvant porter une charge totale non nulle.

La section 1.2 énonce le problème de la convergence conditionnelle et introduit deux manières de définir le potentiel électrostatique dans une boîte de simulation en conditions aux bords périodiques. La formule d'Ewald, qui permet de calculer le potentiel dans la première approche, est présentée et démontrée dans la section 1.3.

La section 1.4 contient une discussion du terme de surface et de la condition au bord macroscopique, ainsi qu'une preuve originale des contributions de surface dans le potentiel. Cette preuve, générale et mathématiquement simple et transparente au niveau de l'interprétation physique, permet de répondre à la question soulevée dans la revue [121]. Si les discussions et démonstrations données dans ce chapitre introductif pédagogique rendent intuitifs certaines formules et résultats des méthodes de sommes sur réseau, l'objectif aura été rempli.

## 1.2 Sommes coulombiennes et convergence conditionnelle

La procédure standard pour calculer par simulation des propriétés de volume en écartant les effets de surface non voulus est d'appliquer des conditions aux bords périodiques à la boîte de simulation. Cette boîte, ou cellule élémentaire, peut alors être vue comme représentant une petite partie située loin des bords d'un grand système. Par définition des conditions aux bords périodiques (CBP), lorsqu'une particule traverse une face de la boîte de simulation, avec une certaine vitesse, elle réapparaît – ou plus précisément une particule identique par périodicité apparaît – par la face opposée, avec la même vitesse. La forme de la boîte de simulation doit naturellement être compatible avec l'imposition des conditions aux bords périodiques en 3 dimensions, c'est-à-

dire qu'il doit être possible de remplir tout l'espace tridimensionnel avec un pavage parfait. Le cas d'une périodicité réduite à deux dimensions est considéré dans la section 2.3.5 et traité en détails dans la revue [121].

L'usage des conditions aux bords périodiques permet de minimiser les effets de taille finie mais introduit des complications dans la définition des énergies et des forces agissant dans la boîte de simulation. Considérons un système composé de  $N$  charges ponctuelles  $q_1, \dots, q_N$  situées en  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  dans une cellule élémentaire. On suppose par simplicité que cette cellule est un cube de côté  $L$  (la généralisation à une cellule élémentaire triclinique arbitraire ne pose pas de difficulté). Conformément aux CBP, la charge  $q_i$  en  $\mathbf{r}_i$  interagit non seulement avec toutes les autres charges  $q_j$  en  $\mathbf{r}_j$  ( $j \neq i$ ), mais aussi avec toutes les images périodiques des charges situées en  $\mathbf{r}_j + \mathbf{m}L$  où  $\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3$  est un vecteur avec 3 composantes entières (pas toutes nulles) repérant une copie de la cellule élémentaire. Elle interagit aussi avec ses propres images en  $\mathbf{r}_i + \mathbf{m}L$ ,  $\mathbf{m} \neq 0$ . L'énergie électrostatique du système<sup>1</sup> s'écrit alors

$$E = \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{m}L|} \quad (1.1)$$

où le prime sur la somme extérieure indique que l'on omet le terme  $\mathbf{m} = 0$  lorsque  $i = j$ .

Le calcul de la somme coulombienne (1.1) présente des subtilités car cette somme n'est que *conditionnellement* convergente si la cellule élémentaire est globalement neutre (la cellule élémentaire interagit en effet avec une copie de cette cellule située à grande distance avec une interaction de type dipôle-dipôle, interaction qui décroît comme  $1/r^3$  avec la distance et qui ne converge que conditionnellement lorsqu'elle est sommée sur un espace à 3 dimensions). Noter que la série diverge si la cellule élémentaire porte une charge électrique totale non nulle. Le résultat de la somme dépend donc de l'ordre de lequel les termes sont additionnés, et la formule (1.1) n'a en réalité de sens qu'après que l'ordre de sommation a été précisé.

Il y a en fait deux manières de traiter les interactions coulombiennes en conditions aux bords périodiques qui sont similaires mais pas entièrement équivalentes :<sup>2</sup>

#### **Approche 1 : solution périodique**

On définit le potentiel électrostatique (et par dérivation le champ électrique) comme la solution de l'équation de Poisson dans la boîte de simulation avec conditions périodiques aux limites.

#### **Approche 2 : limite thermodynamique d'un système périodique de taille finie**

On définit le système comme étant composé d'un nombre grand mais fini de copies de la cellule élémentaire arrangées sous forme d'un pavage régulier. L'assemblage de cellules peut être vu comme un cristal de volume  $V$  (voir Fig. 1.3). On suppose que le système est entouré d'un milieu continu de constante diélectrique  $\epsilon'$ . Les énergies et les forces sont définies en considérant la limite où la taille du système tend vers l'infini, cette limite étant prise pour une forme d'assemblage donnée. Cette approche correspond à généraliser la formule (1.1) pour tenir compte de la présence éventuelle d'un milieu extérieur de constante diélectrique  $\epsilon'$  et à préciser dans cette formule l'ordre de sommation sur les images  $\mathbf{m}$ .

La première approche est la plus simple mathématiquement, et parfaitement cohérente avec les conditions aux bords périodiques, mais elle est plus restrictive que la seconde approche. Dans

1. Plus précisément, il s'agit de l'énergie *par boîte*, c'est-à-dire que  $E$  est défini de manière à ce que  $E/V$  (où  $V = L^3$  est le volume de la boîte de simulation) corresponde à la densité volumique d'énergie du système macroscopique. C'est la raison de la présence du facteur  $1/2$  dans la formule (1.1) pour l'interaction entre la particule  $q_i$  et les images de la particule  $q_j$  alors même que cette interaction n'apparaît qu'*une seule fois* dans la somme. Comme expliqué dans l'appendice A de l'article [23], ce facteur  $1/2$  est nécessaire pour éviter un double comptage dans le calcul de la densité d'énergie du système macroscopique.

2. On laisse de côté les méthodes de cutoff et de champ de réaction qui ne correspondent pas à résoudre en tout point l'équation de Poisson. On laisse également de côté la méthode de Caillol [41] dans laquelle la géométrie du système simulé est une hypersphère dans un espace à 4 dimensions.

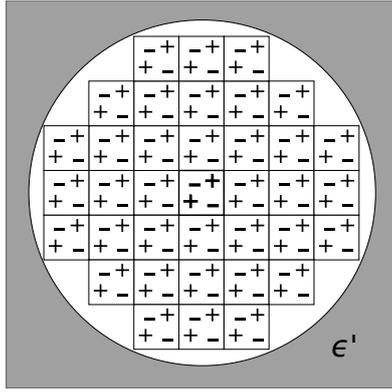


FIGURE 1.3 – Assemblage sphérique d’images périodiques d’une cellule élémentaire cubique contenant 4 ions située au centre de la sphère. L’assemblage est entouré d’un milieu de constante diélectrique  $\epsilon'$  (région grisée).

l’approche 1, le système remplit en effet strictement tout l’espace et il n’y a pas de milieu extérieur au système, alors que dans l’approche 2, l’assemblage garde toujours mémoire de sa forme et de la constante diélectrique  $\epsilon'$  du milieu extérieur, même dans la limite où l’assemblage devient infiniment grand.

L’approche 2 a l’avantage d’avoir une interprétation physique simple : l’assemblage, ou de manière équivalente l’ordre de sommation, est déterminé par la forme de l’échantillon macroscopique que l’on cherche à simuler, cet échantillon macroscopique pouvant être entouré d’un milieu de constante diélectrique  $\epsilon'$ . Dans cette approche, il est nécessaire de préciser, en sus des conditions aux bords périodiques, la **condition au bord macroscopique** qui correspond au choix de la forme de l’échantillon et à la valeur de  $\epsilon'$ . Dans l’approche 1, où l’on cherche une solution strictement périodique de l’équation de Poisson, la géométrie du système simulé est moins évidente à interpréter : elle correspond à celle d’un tore dans un espace à 4 dimensions, la surface du tore s’identifiant au volume de la boîte de simulation.

Historiquement, des sommes coulombiennes de la forme (1.1) ont été étudiées en cristallographie pour calculer l’énergie de cohésion de cristaux. Diverses méthodes de calculs ont été proposées, en particulier celles de Madelung [117] et Evjen [69], qui sont basées sur des réarrangements des termes de la série, et la méthode d’Ewald [70] qui utilise une transformation mathématique qui revient à sommer les termes de la série d’une manière qui n’a pas d’interprétation simple en terme d’ordre de sommation. A cause de la convergence conditionnelle de la série, les différentes méthodes de calculs peuvent conduire à des résultats différents et des valeurs apparemment contradictoires pour les énergies de cohésion de cristaux ont en effet été obtenues (voir [147]). Le lien entre les différentes méthodes et l’influence de la condition au bord macroscopique sur les résultats ont été élucidés suite aux travaux, mathématiquement poussés, de Redlack et Grindlay [147] et la série de travaux de De Leeuw et al. [53, 54, 55]. Redlack et Grindlay ont montré en particulier que le potentiel électrostatique dans un cristal, de forme macroscopique ellipsoïdale, peut être décomposé en un **potentiel intrinsèque**, purement périodique et indépendant de la forme de l’ellipsoïde, et un **potentiel extrinsèque** qui est une fonction quadratique<sup>3</sup> de  $\mathbf{r}$  et qui dépend de la forme de l’ellipsoïde. Ils ont également montré que la méthode d’Ewald fournit le potentiel intrinsèque alors que d’autres méthodes fournissent la somme du potentiel intrinsèque et du potentiel extrinsèque.

La méthode d’Ewald donne donc un potentiel, inclus dans la somme coulombienne (1.1), qui a pour propriétés d’être périodique et d’être indépendant de la condition au bord macroscopique. Il s’agit du potentiel défini dans l’approche 1 et la formule d’Ewald [éq. (1.19)] est une expression explicite, et numériquement efficace, pour calculer la solution de l’équation de Poisson en conditions aux bords périodiques.

3. Si la cellule élémentaire est globalement neutre, la fonction quadratique se réduit à une fonction linéaire.

## 1.3 Solution périodique de l'équation de Poisson

### 1.3.1 Fonction de Green en conditions aux bords périodiques

Il est intéressant de montrer que résoudre l'équation de Poisson en conditions aux bords périodiques conduit à la formule d'Ewald. Cette formule n'est en fait pas facile à démontrer de manière constructive et contrôlée mathématiquement, car il faut traiter d'une part le problème de la convergence conditionnelle de la série (1.1) et effectuer d'autre part des transformations mathématiques permettant d'obtenir une formule ne faisant intervenir que des séries convergeant exponentiellement rapidement. Les preuves disponibles dans la littérature sont pour la plupart assez compliquées [54, 164], soit ne démontrent pas de manière explicite et complète comment le problème de la convergence conditionnelle de la série (1.1) est résolu pour parvenir à une formule ne faisant apparaître que des séries absolument convergentes<sup>4</sup>. Nous proposons ici une preuve de la formule d'Ewald dans laquelle le problème de la longue portée du potentiel de Coulomb est résolu de manière très simple. L'idée consiste à aborder le problème purement selon l'approche 1 (cf. page 36), c'est-à-dire en définissant le potentiel d'Ewald comme la *fonction de Green* de l'équation de Poisson résolue en condition périodique aux limites. L'avantage de cette approche est qu'elle évite d'avoir à affronter la dépendance vis-à-vis de la condition macroscopique, dépendance inévitable dans l'approche 2, alors qu'au final le potentiel d'Ewald est de toute façon indépendant de cette condition aux limites macroscopique. Nous démontrons dans cette section une expression simple pour le potentiel d'Ewald, expression qui sera utilisée dans la section 1.3.2 pour démontrer la formule d'Ewald.

L'équation de Poisson satisfaite par le potentiel électrostatique  $\phi(\mathbf{r})$  dû à une charge ponctuelle  $q_0$  située en  $\mathbf{r}_0$  s'écrit

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = -4\pi q_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0), \quad (1.2)$$

où l'on impose que  $\phi(\mathbf{r})$  satisfait les conditions de périodicité sur les faces de la boîte de simulation, supposée ici par simplicité être un cube de côté  $L$ . Pour obtenir une solution finie pour le champ électrostatique, il faut en fait corriger l'équation (1.2) pour y ajouter un fond neutralisant uniforme

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = -4\pi \left( q_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) - \frac{q_0}{V} \right), \quad (1.3)$$

où  $V = L^3$  est le volume de la boîte. Remarquer que lorsque l'on somme les champs dans un système composé d'un ensemble de charges  $q_i$  en  $\mathbf{r}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) la somme des fonds neutralisants correspond à une densité de charge nulle si le système est globalement neutre ( $\sum_i q_i = 0$ ). Le système étant invariant par translation, on peut poser  $\mathbf{r}_0 = 0$  sans perte de généralité. En posant de plus que la charge  $q_0$  vaut une unité, l'équation devient

$$\Delta\phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}) = -4\pi \left( \delta(\mathbf{r}) - \frac{1}{V} \right) \quad (1.4)$$

où l'on a renommé la fonction de Green de l'équation de Poisson en  $\phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r})$ . L'équation (1.4) avec la condition périodique aux limites, définit complètement la fonction  $\phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r})$  à une constante additive près. Cette constante n'a pas de signification physique vu que l'énergie n'est elle aussi définie qu'à une constante près. On fixe la valeur de la constante en imposant que le

---

4. La preuve proposée dans la revue [121] n'explique par exemple pas complètement comment le problème de la convergence conditionnelle est résolu vu que le passage de l'éq. (29) à l'éq. (30) de [121] fait intervenir une compensation non contrôlée mathématiquement de termes divergents (terme  $\mathbf{k} = 0$  dans l'espace de Fourier) liés à la longue portée du potentiel de Coulomb. Comme écrit dans [121] : "Rigorously, the summations on  $\mathbf{m}$  in eq. (29) should be restricted to periodic images that are inside the closed surface on which the macroscopic boundary conditions are defined. Taking into account explicitly this restriction for  $\mathbf{m}$  summations in Poisson-Jacobi relations is quite complicated."

potentiel  $\phi_{\text{Ewald}}$  est nul en moyenne sur la boîte de simulation,

$$\int_V \phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (1.5)$$

La fonction  $\phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r})$  est par définition la fonction de Green de l'opérateur de Laplace associé à des conditions aux bords périodiques. Comme expliqué dans la section précédente, le potentiel d'Ewald s'identifie avec cette fonction de Green.

Comme  $\phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r})$  est une fonction périodique, de période  $L$ , on peut décomposer le potentiel en une série de Fourier

$$\phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\phi}_{\text{Ewald}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad \hat{\phi}_{\text{Ewald}}(\mathbf{k}) = \int_V \phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.6)$$

où  $\mathbf{k} = \mathbf{m}2\pi/L$ ,  $\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3$ . L'équation (1.4) se résout aisément dans l'espace de Fourier car elle se réduit alors à une simple équation algébrique

$$-k^2 \hat{\phi}_{\text{Ewald}}(\mathbf{k}) = -4\pi(1 - \delta_{\mathbf{k},0}) \quad \Longrightarrow \quad \hat{\phi}_{\text{Ewald}}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{k^2}(1 - \delta_{\mathbf{k},0}). \quad (1.7)$$

Tous les coefficients de la série de Fourier pour  $\phi_{\text{Ewald}}$  sont déterminés par cette dernière équation, sauf le coefficient  $\mathbf{k} = 0$ , pour lequel la formule (1.7) donne un résultat indéterminé de type 0/0.<sup>5</sup> Conformément à l'équation (1.5), ce coefficient, qui correspond à un terme constant dans le potentiel, est pris comme nul ( $\hat{\phi}_{\text{Ewald}}(\mathbf{0}) = 0$ ). La solution de l'équation (1.4) peut donc s'écrire comme

$$\boxed{\phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}} \quad (1.8)$$

On reconnaît dans cette formule l'expression  $4\pi/k^2$  de la transformée de Fourier du potentiel de Coulomb  $1/|\mathbf{r}|$ . Tous les effets des conditions aux bords périodiques, et d'un éventuel fond neutralisant dans le système, se traduisent d'une part par la présence de la *série* de Fourier dans (1.8) plutôt que d'une transformée de Fourier *continue*, et d'autre part par l'exclusion du terme  $\mathbf{k} = 0$  de la série.

**Remarque** *La série (1.8) n'est en fait que conditionnellement convergente et n'a donc de sens, à strictement parler, que lorsque l'ordre de sommation a été précisé. La convergence conditionnelle n'est plus liée ici à la longue portée du potentiel de Coulomb (les petits nombres d'onde ne posent pas problème), mais elle est due à la lente décroissance aux grands nombres d'onde qui est associée à la singularité du potentiel de Coulomb à l'origine (les variations brusques du potentiel  $1/|\mathbf{r}|$  aux petites distances requièrent un grand nombre de coefficients de Fourier pour être représentées). Une manière physique de préciser la signification de la série (1.8) est d'introduire dans l'équation de départ (1.4) la représentation de la fonction de Dirac*

$$\delta(\mathbf{r}) = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \rho_\lambda(\mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad \rho_\lambda(\mathbf{r}) = \frac{e^{-r^2/(2\lambda^2)}}{(2\pi\lambda^2)^{3/2}}. \quad (1.9)$$

*comme limite d'une distribution gaussienne de largeur  $\lambda \rightarrow 0$ . Il est clair que remplacer les charges ponctuelles par des charges diffuses d'extension  $\lambda$  et de prendre ensuite la limite  $\lambda \rightarrow 0$  n'a aucune influence sur la physique du problème. La transformée de Fourier de  $\rho_\lambda(\mathbf{r})$  étant  $\hat{\rho}_\lambda(\mathbf{k}) = e^{-\lambda^2 k^2/2}$ , on obtient la formule suivante pour la fonction de Green*

$$\phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}) = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-\lambda^2 k^2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.10)$$

*où la série est maintenant absolument convergente.*

---

5. Si l'on avait pas introduit de fond neutralisant, l'équation (1.7) prédirait une valeur infinie pour le coefficient  $\hat{\phi}_{\text{Ewald}}(\mathbf{k} = 0)$ .

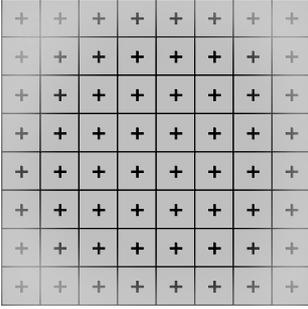


FIGURE 1.4 – La self-énergie de Madelung  $\frac{1}{2}q^2\zeta$  d'une particule de charge  $q$  correspond à l'interaction de cette charge avec ses images périodiques et avec un fond neutralisant uniforme (fond gris) de densité de charge  $-q/L^3$ . Cette énergie comprend également les interactions du fond avec lui-même dans la cellule élémentaire et entre cette cellule et les copies périodiques. La constante  $\zeta$  de Madelung dépend de la taille et de la forme de la cellule élémentaire.

Curieusement, le résultat simple (1.8) pour le potentiel d'Ewald est rarement mentionné dans la littérature (à l'exception notable de la revue [94], très complète et précise, qui mérite d'être plus connue). Il montre pourtant de manière convaincante que le résultat correct à attribuer à la somme conditionnellement convergente (1.1) dans le cas où l'on définit les énergies selon l'approche 1 (système infini et solution purement périodique pour la somme des interactions de Coulomb) s'obtient en excluant le terme  $\mathbf{k} = 0$  dans la série de Fourier du potentiel de Coulomb.

Détaillons comment l'on passe de la solution élémentaire (1.8) à l'énergie électrostatique totale d'un système purement périodique de  $N$  charges ponctuelles en interactions coulombiennes. On pourrait être tenté d'écrire, en utilisant le principe de superposition,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (\text{incorrect})$$

mais une telle formule ignorerait les interactions des charges avec leurs propres images. Dans un système comprenant une seule charge ponctuelle (et un fond neutralisant uniforme) en conditions aux bords périodiques, il faut tenir compte en effet de la self-énergie qui apparaît en raison de l'interaction de la charge avec ses propres images périodiques (voir Fig. 1.4). Cette self-énergie, parfois qualifiée de *self-énergie de Madelung*, ou de *Wigner*, peut aisément être déterminée à partir du potentiel d'Ewald. Il suffit en effet de soustraire du potentiel d'Ewald l'interaction de Coulomb avec la charge située à l'origine pour obtenir une expression correspondant à cette somme d'interaction avec les images régularisée via le fond neutralisant (et les conditions aux limites purement périodiques). Il convient ainsi de définir la constante [92]

$$\zeta = \lim_{r \rightarrow 0} \left( \phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}) - \frac{1}{|\mathbf{r}|} \right) \quad (1.11)$$

La self-énergie de Madelung d'une particule de charge  $q$  s'écrit alors  $\frac{1}{2}q^2\zeta$ . La constante  $\zeta$  dépend uniquement de la taille et de la forme de la boîte de simulation. Pour une boîte cubique de côté  $L$ ,  $\zeta \simeq -2.837297/L$  [92]. L'énergie électrostatique totale d'un système de  $N$  charges ponctuelles en conditions aux bords périodiques s'écrit <sup>6</sup>

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \frac{\zeta}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (1.12)$$

6. En condition périodique aux limites, l'énergie  $E$  de la boîte est définie en terme du travail qu'il faut fournir pour créer les charges  $\{q_i\}$  aux positions  $\{\mathbf{r}_i\}$  (en écartant bien entendu les self-énergies infinies associées à la nature ponctuelle des charges). Ce travail peut se calculer par intégration du travail élémentaire  $dW = \sum_i d\lambda q_i \Phi(\mathbf{r}_i; \{\lambda q_i\})$  pour  $\lambda$  variant entre 0 et 1. Le facteur 1/2 dans (1.12) provient de cette intégration sur  $\lambda$  qui est triviale à effectuer car le champ électrostatique  $\Phi(\mathbf{r}; \{\lambda q_i\}) = \sum_{j=1}^N \lambda q_j \phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  dépend linéairement de  $\lambda$ . Avec cette définition, le rapport  $E/V$  est une mesure de la densité volumique d'énergie du système physique simulé, en accord avec la définition posée en (1.1).

Noter que la self-énergie de Madelung des particules ne dépend pas de leurs positions dans la boîte de simulation, et n'a donc pas d'impact sur les forces. Ce terme de self-énergie joue toutefois un rôle si la quantité de charge varie au cours de la simulation (par exemple dans les calculs de l'énergie de solvatation d'un ion isolé par intégration thermodynamique [92, 103]).

### 1.3.2 La formule d'Ewald

Comme déjà mentionné, le potentiel de Coulomb présente deux difficultés à la fois : sa lente décroissance aux grandes distances et ses fortes variations aux courtes distances. Le problème de la longue portée est résolu, dans le cadre de l'approche 1 de la page 36, par le résultat (1.8), mais il reste le second problème qui conduit au fait que la série (1.8) ne converge que lentement à cause des fortes variations du potentiel de Coulomb aux courtes distances. Pour démontrer la formule d'Ewald, il reste à exprimer la fonction de Green (1.8) sous forme de séries convergeant exponentiellement rapidement.

L'idée de la méthode d'Ewald est de traiter séparément les deux difficultés du potentiel de Coulomb en décomposant l'interaction selon l'identité triviale

$$\frac{1}{r} = \frac{1 - f(r)}{r} + \frac{f(r)}{r} \quad (1.13)$$

où la fonction  $f(r)$  est choisie de manière à ce que

- le premier terme  $\frac{1-f(r)}{r}$  décroisse rapidement avec  $r$  pour que la somme des interactions  $(1 - f(r))/r$  puisse être calculée efficacement en sommant dans l'espace direct
- le second terme  $\frac{f(r)}{r}$  soit une fonction suffisamment régulière de  $r$  pour que ces interactions puissent être calculées efficacement dans l'espace de Fourier en ne considérant qu'un petit nombre de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ .

Par suite de cette décomposition, l'énergie  $E$  du système s'écrit comme la somme d'une contribution  $E^{(r)}$  représentant la somme des interactions à courte portée (calculée dans l'espace direct), et d'une contribution  $E^{(k)}$  représentant la somme des interactions à longue portée (calculée dans l'espace réciproque) [voir le résultat final (1.21)].

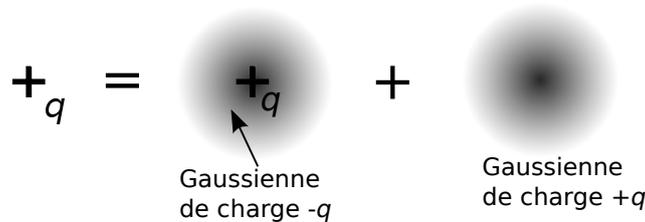


FIGURE 1.5 – Décomposition du potentiel de Coulomb comme la somme du potentiel créé par une charge  $q$  écrantée par une distribution gaussienne de charge  $-q$ , et du potentiel créé par une distribution gaussienne de charge  $+q$ .

Il existe naturellement une infinité de manières de décomposer le potentiel sous la forme (1.13). La décomposition traditionnelle (voir par exemple la réf. [90] pour d'autres choix) s'obtient en écrivant le potentiel créé par une charge ponctuelle unité  $q = +1$  comme étant la superposition du potentiel créé par la charge ponctuelle entourée d'une distribution gaussienne de charge de largeur  $\lambda$  et de charge totale  $-1$ , et du potentiel créé par une deuxième distribution gaussienne de charge, de même largeur et située au même endroit, mais portant une charge totale  $+1$  (voir Fig. 1.5). En posant  $\lambda = 1/(2\alpha)$ , ce choix conduit à la décomposition

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} = \underbrace{\frac{1 - \text{erf}(\alpha r)}{r}}_{\text{interaction à courte portée}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}}_{\text{interaction à longue portée et régulière à l'origine}} \quad (1.14)$$

où l'interaction à courte portée peut être réécrite en terme de la fonction erreur complémentaire  $\operatorname{erfc}(r) = 1 - \operatorname{erf}(r)$ . La valeur du paramètre d'Ewald  $\alpha$  (dont l'inverse  $\alpha^{-1}$  est une mesure de la largeur des gaussiennes ajoutées et soustraites) est arbitraire et sera choisie par la suite de manière à optimiser la rapidité de convergence des séries. En transformée de Fourier (TF), la décomposition (1.14) s'écrit

$$\hat{V}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{k^2} = \frac{4\pi}{k^2}(1 - e^{-k^2/(4\alpha^2)}) + \frac{4\pi}{k^2}e^{-k^2/(4\alpha^2)}. \quad (1.15)$$

On reconnaît immédiatement que le terme  $(4\pi/k^2)\exp(-k^2/(4\alpha^2))$ , qui est simplement ajouté et soustrait, correspond au potentiel dû à la distribution gaussienne de charge car la convolution qui donne ce potentiel se réduit dans l'espace de Fourier au simple produit de la TF du potentiel de Coulomb par la TF de la distribution gaussienne. La TF inverse de (1.15) donne d'autre part bien (1.14) en se rappelant la définition de la fonction erreur  $\operatorname{erf}(r) = (2/\sqrt{\pi})\int_0^r \exp(-y^2)dy$ . En insérant (1.15) dans (1.8) [ou plus précisément dans (1.10) pour que toutes les manipulations mathématiques suivantes soient bien définies], on obtient

$$\phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}) = \underbrace{\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} (1 - e^{-k^2/(4\alpha^2)}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}_{\phi_{\text{Ewald}}^{(r)}(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-k^2/(4\alpha^2)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}_{\phi_{\text{Ewald}}^{(k)}(\mathbf{r})}. \quad (1.16)$$

La seconde série, qui définit  $\phi_{\text{Ewald}}^{(k)}(\mathbf{r})$ , représente physiquement la somme, exprimée dans l'espace de Fourier, des interactions avec la gaussienne de charge +1 située à l'origine et les images périodiques de cette gaussienne, plus l'interaction "à longue portée  $\operatorname{erf}(\alpha r)/r$ " avec le fond neutralisant. Cette série converge rapidement grâce à la présence du facteur exponentiel  $\exp(-k^2/(4\alpha^2))$ , autrement dit grâce à la nature lisse de l'interaction de Coulomb avec une Gaussienne. Transformons la série définissant  $\phi_{\text{Ewald}}^{(r)}(\mathbf{r})$ , qui est de convergence lente aux grands  $k$ , en une série dans l'espace direct grâce à la formule de Poisson-Jacobi [15]

$$\sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} f(\mathbf{r} + \mathbf{m}L) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \hat{f}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.17)$$

Comme la somme sur  $\mathbf{k}$  porte dans cette formule sur tous les nombres d'onde, y compris  $\mathbf{k} = 0$ , on ajoute et soustrait le terme  $\mathbf{k} = 0$ , dont la valeur est  $\lim_{k \rightarrow 0} (4\pi/k^2)(1 - \exp(-k^2/(4\alpha^2))) = \pi/(\alpha^2 V)$ . On trouve ainsi

$$\phi_{\text{Ewald}}^{(r)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{m}L|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{m}L|} - \frac{\pi}{\alpha^2 V}, \quad (1.18)$$

c'est-à-dire, comme on pouvait s'y attendre, la somme des interactions avec la charge ponctuelle à l'origine, écrantée par la distribution gaussienne de charge  $-1$ , et avec toutes les copies périodiques de cette charge écrantée. Le terme additionnel  $-\pi/(\alpha^2 V)$ , moins évident et oublié parfois par certains auteurs, s'interprète comme l'énergie d'interaction "à courte portée" avec le fond neutralisant.<sup>7</sup>

En regroupant les expressions précédentes pour les deux contributions  $\phi_{\text{Ewald}}^{(r)}(\mathbf{r})$  et  $\phi_{\text{Ewald}}^{(k)}(\mathbf{r})$ , nous obtenons la formule d'Ewald [70, 75]

$$\boxed{\phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{m}L|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{m}L|} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-k^2/(4\alpha^2)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - \frac{\pi}{\alpha^2 V}} \quad (1.19)$$

7. On a en effet  $\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r)}{r} \rho_b d\mathbf{r} = -\frac{\pi}{\alpha^2 V}$  où  $\rho_b = -1/V$  est la densité de charge du fond neutralisant.

Soulignons que la présence du terme constant  $-\pi/(\alpha^2 V)$  est cruciale pour assurer que (1.19) donne un résultat indépendant de la valeur arbitraire du paramètre d'Ewald  $\alpha$ . Dans la limite  $\alpha \rightarrow \infty$ , l'éq. (1.19) se réduit comme il se doit au résultat (1.10). L'avantage de la formule d'Ewald par rapport à l'expression (1.8) – qui est d'apparence plus simple – est naturellement que les deux séries dans (1.19) convergent exponentiellement rapidement et qu'elles peuvent donc être évaluées numériquement avec bonne précision en ne gardant qu'un nombre restreint de termes.

### Formule d'Ewald pour l'énergie totale

La formule d'Ewald pour l'énergie électrostatique totale du système s'obtient en insérant le résultat (1.19) pour la fonction de Green dans l'expression (1.12) de l'énergie totale.

Commençons par calculer la constante  $\zeta$ , définie en (1.11) et qui détermine la self-énergie de Madelung des particules dues aux conditions aux bords périodiques :

$$\begin{aligned} \zeta &= \lim_{r \rightarrow 0} \left( \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \frac{1 - \operatorname{erf}(\alpha|\mathbf{r} + \mathbf{m}L|)}{|\mathbf{r} + \mathbf{m}L|} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-k^2/(4\alpha^2)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - \frac{\pi}{\alpha^2 V} - \frac{1}{r} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \frac{1 - \operatorname{erf}(\alpha|\mathbf{m}L|)}{|\mathbf{m}L|} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-k^2/(4\alpha^2)} - \frac{\pi}{\alpha^2 V} - \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\operatorname{erf}(\alpha r)}{r} \\ &= \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{m}L|)}{|\mathbf{m}L|} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-k^2/(4\alpha^2)} - \frac{\pi}{\alpha^2 V} - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}. \end{aligned} \quad (1.20)$$

La contribution  $2\alpha/\sqrt{\pi}$ , parfois appelée “terme de self-énergie”, correspond au potentiel au centre de la gaussienne de charge totale  $-1$ . Cette contribution est nécessaire pour compenser la self-énergie au centre de la gaussienne de charge totale  $+1$  incluse dans la somme sur les modes de Fourier dans l'éq. (1.20).

Après substitution de (1.19) et (1.20) dans (1.12), on obtient la formule d'Ewald [70, 75] pour l'énergie totale du système

$$E = E^{(r)} + E^{(k)} + E^{(s)} + E^{(n)} \quad (1.21)$$

où

$$E^{(r)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum'_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{m}L|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{m}L|} \quad (1.22)$$

$$E^{(k)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i q_j \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} e^{-k^2/(4\alpha^2)} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (1.23)$$

$$E^{(s)} = -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i q_i^2 \quad (1.24)$$

$$E^{(n)} = -\frac{\pi}{2\alpha^2 V} Q_{\text{tot}}^2, \quad Q_{\text{tot}} = \sum_i q_i. \quad (1.25)$$

Le prime sur la somme sur les images indique que l'on omet le terme  $\mathbf{m} = 0$  lorsque  $i = j$ . Les self-énergies de Madelung des particules sont toujours présentes dans (1.21), mais “cachées” dans les termes  $i = j$  de (1.22), (1.23) et (1.24). La contribution  $E^{(r)}$  à l'énergie est calculée dans l'espace direct et représente la somme des interactions à courte portée. La contribution  $E^{(k)}$ , appelée *contribution réciproque* car calculée dans l'espace de Fourier, est la somme des interactions à longue portée  $\operatorname{erf}(\alpha r)/r$ . La contribution  $E^{(s)}$  vient soustraire les self-énergies des gaussiennes incluses dans  $E^{(k)}$ .

Le terme  $E^{(n)}$  n'est non-nul que si la charge totale  $Q_{\text{tot}}$  du système est différente de zéro. Ce terme, qui résulte de  $\frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i q_j \pi/(\alpha^2 V) - \frac{1}{2} (\sum_i q_i^2) \pi/(\alpha^2 V) = -\pi Q_{\text{tot}}^2/(2\alpha^2 V)$ , s'interprète comme la somme des énergies d'interaction des charges avec le fond neutralisant et de la self-énergie du fond neutralisant. Lorsque  $Q_{\text{tot}} \neq 0$ , la somme des fonds neutralisant introduits en

(1.4) ne s'annule en effet plus mais génère un fond qui vient compenser la charge totale de la boîte de simulation. Ce fond neutralisant peut s'interpréter comme correspondant à un traitement implicite simple des contre-ions.

### Formule d'Ewald pour les forces

La résultante des forces coulombiennes agissant sur une particule  $i$  s'obtient en dérivant l'énergie électrostatique  $E$  [eqs. (1.21)–(1.24)] par rapport à  $\mathbf{r}_i$ , c'est-à-dire

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i E = \mathbf{F}_i^{(r)} + \mathbf{F}_i^{(k)} \quad (1.26)$$

où

$$\mathbf{F}_i^{(r)} = q_i \sum_{q_j} q_j \sum'_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \left( \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|^2} + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|} \right) \frac{\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|^2} \quad (1.27)$$

$$\mathbf{F}_i^{(k)} = q_i \sum_{q_j} q_j \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi \mathbf{k}}{k^2} e^{-k^2/(4\alpha^2)} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}). \quad (1.28)$$

La force sur une particule  $i$  due à une particule  $j$  est une fonction périodique de la distance relative  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ .

### 1.3.3 Estimation des erreurs et efficacité de la méthode d'Ewald

La formule d'Ewald (1.26) fournit des valeurs indépendantes du paramètre  $\alpha$  [qui est lié par  $\alpha = 1/(2\lambda)$  à la largeur  $\lambda$  des gaussiennes d'écran] si les sommes sont calculées sans troncation. En pratique, la somme sur les images dans l'espace réel est toutefois tronquée à une distance  $r_{\max}$ , et celle sur les nombres d'onde à un nombre d'onde maximal  $k_{\max}$ . Les valeurs calculées deviennent alors sensibles au choix du paramètre  $\alpha$ , et il faut choisir de manière judicieuse les valeurs des différents paramètres (c'est-à-dire  $\alpha$ ,  $k_{\max}$  et  $r_{\max}$ ).

Un bon choix pour ces paramètres peut être fait grâce aux formules de Kolafa et Perram [106] qui prédisent l'erreur commise en fonction des paramètres choisis. Il y a naturellement plusieurs manières d'estimer les erreurs, et ces dernières dépendent *a priori* de plus du système étudié. Une mesure commode des erreurs est l'erreur quadratique moyenne (RMS) des forces définie par

$$\Delta F = \sqrt{\langle (\mathbf{F} - \mathbf{F}^{\text{exact}})^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i - \mathbf{F}_i^{\text{exact}})^2} \quad (1.29)$$

où  $\mathbf{F}_i$  est la force sur la particule  $i$  calculée avec les paramètres  $(\alpha, k_{\max}, r_{\max})$ , et où  $\mathbf{F}_i^{\text{exact}}$  est le résultat exact pour cette force. On considère ici l'erreur absolue et non l'erreur relative car, pour des simulations à température  $T$ , il convient de s'assurer que les erreurs absolues sur les forces électrostatiques restent significativement inférieures au bruit thermique sur les forces. On peut estimer l'erreur  $\Delta F$  en supposant que le système est composé de  $N$  charges  $q_i$  réparties au hasard dans la cellule élémentaire selon une distribution uniforme (on néglige dans cette approche les corrélations entre les charges). Comme le calcul des forces  $\mathbf{F}^{(r)} = \mathbf{F}_{\text{réel}}$  dans l'espace réel est très différent de celui des forces  $\mathbf{F}^{(k)} = \mathbf{F}_{\text{Fourier}}$  dans l'espace réciproque, on peut supposer que les erreurs sur ces deux contributions sont indépendantes, de sorte que

$$\Delta F^2 \simeq \Delta F_{\text{réel}}^2 + \Delta F_{\text{Fourier}}^2 \quad (1.30)$$

où l'on néglige la covariance. En estimant l'importance des termes négligés dans les formules d'Ewald lorsqu'on introduit une troncature, Kolafa et Perram [106] ont montré que les erreurs

se comportent comme

$$\Delta F_{\text{réel}} \simeq \frac{\sum q_i^2}{\sqrt{N}} \frac{2}{\sqrt{r_{\text{max}} V}} e^{-\alpha^2 r_{\text{max}}^2} \quad (1.31)$$

$$\Delta F_{\text{Fourier}} \simeq \frac{\sum q_i^2}{\sqrt{N}} \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi k_{\text{max}} V}} e^{-k_{\text{max}}^2/(4\alpha^2)}. \quad (1.32)$$

Le paramètre d'Ewald  $\alpha$ , qui n'a aucune influence sur le temps de calcul, a en revanche un impact très fort sur la précision des valeurs obtenues : l'erreur dépend de  $\alpha$  de manière exponentielle ! Pour un choix donné des cutoffs  $k_{\text{max}}$  et  $r_{\text{max}}$ , il est important de choisir une valeur de  $\alpha$  qui minimise l'erreur (1.30). Cette valeur optimale de  $\alpha$  peut être trouvée en résolvant numériquement l'équation  $\Delta F_{\text{réel}} = \Delta F_{\text{Fourier}}$ .<sup>8</sup>

Si le paramètre  $\alpha$  de la méthode d'Ewald est choisi de manière optimale (c'est-à-dire que  $\Delta F_{\text{réel}} \simeq \Delta F_{\text{Fourier}}$ ), on peut montrer que le temps de calcul de la méthode est proportionnel à  $N^{3/2}$ , où  $N$  est le nombre de particules [138, 75, 16].

## 1.4 Condition au bord macroscopique et terme de surface

Intéressons-nous aux expressions des énergies et des forces telles que définies dans l'approche 2 définie à la page 36, c'est-à-dire en considérant un volume matériel  $V \subset \mathbb{R}^3$  formé par un pavage régulier de la cellule élémentaire et de ses copies périodiques, ce pavage étant entouré d'un milieu continu de constante diélectrique  $\epsilon'$ . Le système s'identifie alors avec un cristal macroscopique de taille finie, et l'on cherche les expressions pour les énergies et les forces dans la limite où le volume  $V$  tend vers l'infini, cette limite étant prise pour une *forme donnée* de la surface  $S$  de  $V$ . Pour éviter toute confusion entre le volume du système macroscopique et le volume de la cellule élémentaire, on note ce dernier, à partir de cette section 1.4, par  $V_{\text{cell}}$ .

L'énergie (par cellule) d'un cristal macroscopique de volume  $V$  s'écrit<sup>10</sup> par définition

$$U^{(V, \epsilon'=1)} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum'_{\substack{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3 \\ \mathbf{m}L \in V}} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{m}L|} \quad (1.33)$$

où le prime associé à la somme sur  $\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3$  (soumise à la condition  $\mathbf{m}L \in V$ ) indique que l'on omet le terme  $\mathbf{m} = \mathbf{0}$  si  $i = j$  et où l'on a supposé que le cristal est entouré de vide ( $\epsilon' = 1$ ). On considère les énergies dans l'approche 2, c'est-à-dire les énergies obtenues dans la limite thermodynamique

$$U^{(S, \epsilon')} = \lim_{V \rightarrow \infty} U^{(V, \epsilon')} \quad (1.34)$$

où la notation choisie rappelle que cette énergie dépend de la condition au bord macroscopique (surface  $S$  et constante diélectrique  $\epsilon'$ ). Le potentiel électrostatique en un point  $\mathbf{r}$  de la cellule élémentaire est donné par la somme coulombienne

$$\Phi^{(V, \epsilon'=1)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}L \in V} \sum_{j=1}^N q_j \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{m}L|}. \quad (1.35)$$

8. Outre la valeur de  $\alpha$ , les distances de troncation  $k_{\text{max}}$  et  $r_{\text{max}}$  doivent également être choisies de manière optimale pour maximiser l'efficacité de la méthode. Un manière de procéder pour trouver un jeu de paramètres optimal ( $\alpha, k_{\text{max}}, r_{\text{max}}$ ) consiste à tester différentes valeurs possibles du cutoff  $k_{\text{max}}$  et à déterminer à chaque fois, grâce à l'équation (1.32), la valeur minimale de  $\alpha$  qui conduit à une erreur dans l'espace de Fourier qui est plus petite que  $\Delta F/\sqrt{2}$ . L'équation (1.31) peut ensuite être utilisée pour déterminer le cutoff minimum  $r_{\text{max}}$  assurant que l'erreur dans l'espace réel soit également inférieure à  $\Delta F/\sqrt{2}$ . Il suffit ensuite de choisir parmi les couples de cutoffs possibles ( $k_{\text{max}}, r_{\text{max}}$ ) celui pour lequel le temps de calcul est minimum<sup>9</sup>. Cette manière de procéder assure que les 3 paramètres de la méthode d'Ewald ( $\alpha, k_{\text{max}}, r_{\text{max}}$ ) sont choisis optimalement [16].

10. On note ici l'énergie avec la lettre  $U$  plutôt que  $E$  pour faciliter la comparaison avec l'énergie intrinsèque (1.12) du système périodique.

L'énergie totale (1.33) découle du champ électrostatique (1.35) par les mêmes étapes qui conduisent de la fonction de Green (1.8) à l'énergie totale (1.12).<sup>11</sup> Comme déjà mentionné après l'éq. (1.1), la somme coulombienne (1.33) est conditionnellement convergente dans la limite  $V \rightarrow \infty$  si la cellule élémentaire est globalement neutre.

Le problème du calcul de la somme coulombienne (1.35) pour  $V \rightarrow \infty$  est un problème ancien, étudié en premier par Madelung et par Ewald. Ces pionniers ont obtenus des résultats importants (constante de Madelung [117], méthode d'Ewald [70]), mais des méthodes de calcul plus générales prenant en compte la convergence conditionnelle des séries (1.33) et (1.35) n'ont été proposées que bien plus tard par Redlack et Grindlay [147], par Leeuw, Perram et Smith [53], puis par Smith [166] (voir aussi [101, 164, 86]). Nous commentons ces différents travaux dans la section suivante, mais énonçons dès maintenant un corollaire important du théorème de Redlack et Grindlay qui est très utilisé en pratique dans les simulations.

**Corollaire du théorème de Redlack et Grindlay (densité d'énergie coulombienne) :** Si l'on change l'ordre de sommation dans la somme conditionnelle (1.1), c'est-à-dire si l'on calcule des énergies  $U^{(S,\epsilon')}$  pour des cristaux macroscopiques (globalement neutres) de même cellule élémentaire mais de formes  $S$  différentes, les énergies (1.33) ne diffèrent les unes des autres que par un terme dit "de surface" qui ne dépend que du moment dipolaire total  $\mathbf{M} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$  de la cellule élémentaire<sup>12</sup> et de la condition au bord macroscopique. Plus précisément, l'énergie (par cellule) du cristal s'exprime comme

$$\boxed{U^{(S,\epsilon')} = E + E^{(S,\epsilon')}} \quad (1.36)$$

où  $E$  est l'énergie d'Ewald (1.21), c'est-à-dire l'énergie intrinsèque par cellule d'un cristal infiniment étendu, et  $E^{(S,\epsilon')}$  est le **terme de surface** qui est fonction uniquement de  $\mathbf{M}$ , de  $S$  et de  $\epsilon'$ . Pour un cristal macroscopique ayant la forme d'une sphère, d'une plaque ou d'un cylindre, le terme de surface est donné, respectivement, par les formules simples suivantes :

$$E^{(\text{sphère},\epsilon')} = \frac{2\pi}{1 + 2\epsilon'} \frac{\mathbf{M}^2}{V_{\text{cell}}} \quad (1.37)$$

$$E^{(\text{plaque},\epsilon')} = 2\pi \frac{M_z^2}{V_{\text{cell}}} \quad (1.38)$$

$$E^{(\text{cylindre},\epsilon')} = \frac{2\pi}{1 + \epsilon'} \frac{M_x^2 + M_y^2}{V_{\text{cell}}}. \quad (1.39)$$

Dans (1.38),  $M_z$  est la composante du moment dipolaire total  $\mathbf{M}$  dans la direction perpendiculaire à la plaque. Dans (1.39), l'axe des  $z$  est orienté dans la même direction que l'axe du cylindre. Remarquer que la formule (1.38) ne fait pas intervenir la constante diélectrique  $\epsilon'$ . *Lorsque les énergies sont définies selon l'approche 2 (page 36), il faut donc ajouter, d'après le théorème (1.36), la contribution de surface  $E^{(S,\epsilon')}$  à la formule d'Ewald originale (1.21).*

La contribution à l'énergie du terme de surface  $E^{(S,\epsilon')}$  introduit un terme supplémentaire dans la formule (1.26) pour la résultante des forces coulombiennes sur une particule de charge  $q_i$  en  $\mathbf{r}_i$ . Dans le cas d'un échantillon sphérique, il faut ajouter par exemple la force

$$\mathbf{F}_i^{(\text{sphère},\epsilon')}(\mathbf{r}_i) = -\nabla_i E^{(\text{sphère},\epsilon')} = -q_i \frac{4\pi}{1 + 2\epsilon'} \frac{\mathbf{M}}{V_{\text{cell}}}. \quad (1.40)$$

11. On peut écrire, formellement,  $U^{(V,\epsilon')} = \frac{1}{2} \sum_i q_i \Phi^{(V,\epsilon)}(\mathbf{r}_i)$ —"self-energies infinies des  $N$  particules ponctuelles".

12. Si la cellule élémentaire n'est pas globalement neutre, il faut tenir compte de la contribution à  $\mathbf{M}$  due au fond neutralisant. Si l'origine des coordonnées est choisie au centre de la cellule, la formule  $\mathbf{M} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$  reste valable telle quelle. Si l'origine des coordonnées est localisée sur un coin de la boîte avec  $0 \leq r_\alpha \leq L$  ( $\alpha = x, y, z$ ), l'expression du moment dipolaire total devient  $\mathbf{M} = \sum_i q_i (\mathbf{r}_i - L(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z)/2)$ .

Cette force a pour effet que le système cherche à minimiser l'énergie  $E^{(S,\epsilon')}$ , et donc à maintenir un moment dipolaire aussi petit que possible. La force due au terme de surface disparaît en général lorsqu'on emploie des conditions aux bords métalliques ( $\epsilon' = \infty$ ), mais pas dans le cas d'un échantillon qui a la forme d'une plaque.

Le fait que les énergies  $E^{(S,\epsilon')}$  dépendent du moment dipolaire  $\mathbf{M}$  peut se comprendre aisément à l'aide de l'électrostatique macroscopique [52, 94, 75]. Si la cellule élémentaire porte un moment dipolaire total  $\mathbf{M}$  non nul, le cristal macroscopique correspondant est uniformément polarisé, avec une densité volumique de moment dipolaire  $\mathbf{P} = \mathbf{M}/V_{\text{cell}}$ . Un tel cristal subit un champ de dépolérisation  $\mathbf{E}_{\text{dép}}^{(S,\epsilon')}(\mathbf{r})$ . Dans le cas  $\epsilon' = 1$ , ce champ électrique est donné par l'expression

$$\mathbf{E}_{\text{dép}}^{(S)}(\mathbf{r}) = \nabla \int_V d\mathbf{x} (\mathbf{P} \cdot \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|}). \quad (1.41)$$

Si  $V$  a la forme d'une ellipsoïde, le champ  $\mathbf{E}_{\text{dép}}^{(S)}(\mathbf{r})$  est uniforme (voir appendice B), et l'on peut écrire

$$\mathbf{E}_{\text{dép}}^{(\text{ellipsoïde})} = \nabla \int_V d\mathbf{x} (\mathbf{P} \cdot \nabla \frac{1}{|\mathbf{x}|}) = \mathbf{J}^{(S)} \cdot \mathbf{P} \quad (1.42)$$

où l'on a introduit le tenseur de dépolérisation de l'ellipsoïde,

$$\mathbf{J}^{(S)} = \int_V d\mathbf{x} \nabla \nabla \frac{1}{|\mathbf{x}|}, \quad (1.43)$$

qui ne dépend que de la forme de la surface  $S$  de  $V$ . Dans le cas d'une sphère,  $\mathbf{J}^{(\text{sphère})} = -\frac{4\pi}{3}\mathbf{1}$ , et le champ de dépolérisation est  $\mathbf{E}_{\text{dép}}^{(\text{sphère})} = -\frac{4\pi}{3}\mathbf{P}$  (voir appendice B). Le champ dépolérisant agit sur l'énergie du système via l'expression  $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}_{\text{dép}}^{(S,\epsilon')}$ . *Le terme de surface dans (1.36) n'est rien d'autre que l'énergie d'interaction*<sup>13</sup>

$$\boxed{E^{(S,\epsilon')} = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}_{\text{dép}}^{(S,\epsilon')} / 2} \quad (1.44)$$

*avec le champ de dépolérisation.* Comme le champ  $\mathbf{E}_{\text{dép}}^{(S,\epsilon')}$  est connu dans le cas d'un échantillon ellipsoïdal (voir appendice B), on peut en déduire, grâce à la relation (1.44), les formules (1.37)-(1.39) comme cas particuliers. Dans le cas où le milieu extérieur est métallique ( $\epsilon' = \infty$ ), le champ dépolérisant est nul pour la plupart des formes d'échantillons, sauf pour la plaque.

### 1.4.1 Théorème de Redlack et Grindlay

Commentons les travaux de Redlack et Grindlay [146, 147], de de Leeuw, Perram et Smith [53, 54, 52, 166, 55] et l'article récent de Herce et al. [86] avec le triple objectif suivant :

- Enoncer le théorème de Redlack et Grindlay et souligner que le problème de la convergence conditionnelle de la série coulombienne a été entièrement résolu en 1975 par ce théorème, bien que l'article [147] soit très peu cité<sup>14</sup> en comparaison de la référence [53].
- Elucider une affirmation surprenante de la très bonne revue [121] selon laquelle le résultat obtenu par Herce et al. [86] pour le terme de surface contiendrait une contribution qui ne peut pas s'expliquer par l'électrostatique macroscopique.
- Indiquer très brièvement les techniques mathématiques utilisés pour parvenir à démontrer le résultat (1.36).

13. Voir note 6 page 40 pour l'origine du facteur 1/2.

14. 56 citations par rapport à 969 citations selon les données 2013 du Science Citation Index.

Redlack et Grindlay ont étudié la série (1.35) pour le potentiel dans le cas où le cristal a la forme d'un cube ou d'une ellipsoïde (dont des cas limites intéressants sont la sphère, la plaque infiniment étendue et le cylindre infiniment étendu) et lorsque  $\epsilon' = 1$  [146, 147]. Remarquons que le problème de la convergence conditionnelle ne se présente pas exactement de la même manière dans la série (1.35) pour le potentiel que dans la série (1.33) pour l'énergie totale. Les contributions problématiques dans (1.35) sont en effet celles des interactions charge-dipôle et *charge-quadrupôle* (entre une charge test au point  $\mathbf{r}$  et une cellule éloignée), interactions qui décroissent de manière non absolument intégrable aux grandes distances (décroissance en  $1/r^2$  et  $1/r^3$  respectivement).<sup>15</sup> En revanche, dans (1.33), seule l'interaction dipôle-dipôle (entre le moment dipolaire total de la cellule élémentaire supposée globalement neutre et celui d'une copie éloignée de cette cellule) est à la limite de l'intégrabilité.

*On peut s'attendre dès lors à voir apparaître une contribution liée au quadrupôle de la cellule élémentaire dans le terme de surface associé au potentiel  $\Phi^{(S,\epsilon')}(\mathbf{r})$ , tandis que seul le moment dipolaire doit jouer un rôle dans le terme de surface  $E^{(S,\epsilon')}$  pour l'énergie totale.*

**Théorème de Redlack et Grindlay [147]** Le potentiel électrostatique  $\Phi^{(V,\epsilon'=1)}(\mathbf{r})$  défini en (1.35), pour un point  $\mathbf{r}$  loin des bords d'un cristal macroscopique de volume  $V \rightarrow \infty$ , s'exprime comme la somme d'un **potentiel périodique intrinsèque** et d'un potentiel non-périodique **extrinsèque** :

$$\boxed{\Phi^{(S,\epsilon')}(\mathbf{r}) = \Phi_{\text{int}}(\mathbf{r}) + \Phi_{\text{ext}}^{(S,\epsilon')}(\mathbf{r})} \quad (1.45)$$

Le potentiel intrinsèque est une fonction périodique de la position et est indépendant de la forme et de la taille du cristal.  $\Phi_{\text{int}}(\mathbf{r})$  s'identifie avec le potentiel d'Ewald, c'est-à-dire avec la solution périodique de l'équation de Poisson,

$$\Phi_{\text{int}}(\mathbf{r}) = \Phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N q_j \phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (1.46)$$

où  $\phi_{\text{Ewald}}$  est la fonction de Green du système périodique introduite dans la section 1.3.1. Le potentiel extrinsèque (ou **terme de surface** pour le potentiel)  $\Phi_{\text{ext}}^{(S,\epsilon')}(\mathbf{r})$  dépend en général du moment dipolaire et quadrupolaire de la cellule élémentaire et de la condition au bord macroscopique (forme  $S$ , constante diélectrique  $\epsilon'$ ). Son expression lorsque  $\epsilon' = 1$  [eq. (1.62)] peut être trouvée dans les articles originaux, ainsi que dans la revue [94] qui en donne une forme généralisée (cas  $\epsilon' \neq 1$ , système avec charge totale non nulle). Le résultat (1.36) présenté précédemment est naturellement une conséquence du résultat plus général (1.45).

De Leeuw, Perram et Smith [53] ont étudié la série (1.33) en employant une autre méthode que celle de Redlack et Grindlay<sup>16</sup>, basée sur l'introduction d'un facteur de convergence  $\exp(-s|\mathbf{m}|^2)$  avec  $s \rightarrow 0$ , choisi de sorte à ce que la somme régularisée soit équivalente à la somme initiale dans laquelle les termes sont ajoutés par couches successives sphériques. Ils retrouvent alors le résultat de Redlack et Grindlay pour le cas particulier d'un cristal sphérique. Ils introduisent également une généralisation [53, 52] de la formule du potentiel extrinsèque pour tenir compte de l'influence d'un milieu extérieur de constante diélectrique  $\epsilon'$ . Dans l'article [165], Smith propose une méthode

<sup>15</sup>. Si la surface du cristal est paire [si  $\mathbf{r} \in S$  alors  $-\mathbf{r} \in S$ , ce qui est le cas d'une ellipsoïde], les interactions charge-dipôle, qui pourraient faire diverger la somme, s'annulent deux à deux aux grandes distances.

<sup>16</sup>. La preuve de Redlack et Grindlay, assez longue, fait intervenir des développements sur les harmoniques sphériques. Leurs calculs sont valables dans le cas d'un réseau de Bravais quelconque.

plus générale<sup>17</sup> valable pour un *échantillon de forme quelconque*, de surface paire, mais ne traite que le cas  $\epsilon' = 1$ . Les calculs de Smith montrent que le potentiel dans la cellule élémentaire (qui est loin de la surface  $S$  qui est repoussée à l'infini par la limite thermodynamique) est toujours donné par le résultat (1.45) de Redlack et Grindlay avec une formule explicite mais assez compliquée [53] pour le potentiel extrinsèque (valable dans le cas  $\epsilon' = 1$ ), formule réécrite ultérieurement sous forme bien plus compacte et transparente en terme d'un tenseur de dépolarisation [101, 164].

Dans un article récent, Herce *et al.* [86] ont proposé une analyse physique intéressante des solutions de l'équation de Poisson pour un cristal macroscopique de taille finie, basée sur un raisonnement mathématique non rigoureux. Ils montrent, à l'aide d'une approche simple de physicien, comment l'expression générale complète, termes dipolaire<sup>18</sup> et quadripolaire inclus, du terme de surface  $\Phi_{\text{ext}}^{(S,\epsilon'=1)}(\mathbf{r})$  peut être retrouvé dans le cas d'un cristal de *forme quelconque* dans le vide. Si le cristal est sphérique et globalement neutre, leur expression générale du terme de surface est

$$\Phi_{\text{ext}}^{(S,\epsilon'=1)}(\mathbf{r}) = -\frac{2\pi}{3V_{\text{cell}}} \sum_i q_i (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^2. \quad (1.48)$$

La contribution de ce potentiel extrinsèque à l'énergie du système est (voir note 11 p. 46)

$$E^{(S,\epsilon'=1)} = \frac{1}{2} \sum_i q_i \Phi_{\text{ext}}^{(S,\epsilon'=1)}(\mathbf{r}_i) = -\frac{\pi}{3V_{\text{cell}}} \sum_i q_i \sum_j q_j (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 = \frac{2\pi}{3V_{\text{cell}}} M^2, \quad (1.49)$$

ce qui est bien en accord avec le résultat (1.37) car  $Q_{\text{tot}} = 0$ .

Dans la revue récente [121], il est affirmé que la présence du terme (indépendant de  $\mathbf{r}$ )  $-2\pi \sum_i q_i r_i^2 / (3V_{\text{cell}})$  inclus dans (1.48) ne peut pas être expliquée par l'électrostatique macroscopique. Ce terme constant n'influe pas sur l'énergie totale du cristal car il tombe alors par neutralité globale, mais il apporte une contribution au potentiel à l'intérieur du cristal. Comme la différence de potentiel à l'intérieur de deux cristaux de maille élémentaire différente est influencée par ce terme constant, et que cette différence est une grandeur mesurable (du moins en principe), il est intéressant d'élucider l'origine de la contribution constante dans le potentiel extrinsèque, ainsi que son lien avec l'électrostatique macroscopique. Ce point est traité dans la section suivante.

## 1.4.2 Une preuve simple du théorème de Redlack et Grindlay

Les preuves que l'on peut trouver dans la littérature du théorème de Redlack et Grindlay sont longues et ardues [147, 53, 54, 52, 166, 55, 101].<sup>19</sup> L'approche proposée par Herce *et al.* [86] fournit une méthode simple pour calculer le terme de surface  $\Phi_{\text{ext}}^{(S,\epsilon'=1)}(\mathbf{r})$ , mais cette approche

17. Smith n'utilise plus de facteur de convergence dans l'article [166], mais la représentation intégrale suivante du potentiel de Coulomb

$$\frac{1}{|\mathbf{r}|} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha^2} t^{-1/2} e^{-tr^2} dt + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\alpha^2}^{\infty} t^{-1/2} e^{-tr^2} dt \quad (1.47)$$

où l'intégrale est séparée arbitrairement en deux parties. La formule (1.47) est en fait le point de départ utilisé par Ewald [70] dans sa démonstration de la formule (1.21) (le paramètre  $\alpha$  s'identifie avec le paramètre d'Ewald introduit dans la section 1.3.2). Contrairement à Ewald, Smith mène le calcul pour un cristal de taille finie (nombre  $N_{\text{cristal}}$  de cellules élémentaires) et calcule la valeur de la somme dans la limite  $N_{\text{cristal}} \rightarrow \infty$ . Voir également les preuves, basées sur la même approche, données dans [101] et celle – succincte – d'un article récent de Smith [164] où utilisation est faite d'une généralisation de la formule de Poisson (1.17) au cas d'une somme sur un réseau périodique de taille finie.

18. La contribution dipolaire s'annule si la surface du cristal est paire, comme anticipé pour des raisons physiques dans la note 15, page 48.

19. A l'exception de la preuve élégante de Piller [83] que j'ai découverte après la rédaction de ce manuscrit. Il est dommage que cette preuve, qui utilise une autre approche que celle employée ici, n'est pas mentionnée dans les articles de revue sur les interactions à longue portée.

est basée sur une interprétation physique du terme de surface et ne fournit pas une preuve mathématique complète du théorème. L'approche de Fraser et al. [74] (qui peut être généralisée au cas d'un échantillon de forme quelconque) a l'avantage d'être très simple mathématiquement et physiquement, mais elle ne fournit l'expression du potentiel extrinsèque qu'à un terme constant près et ne permet donc pas de répondre à la question soulevée récemment concernant le lien entre ce terme constant et l'électrostatique macroscopique [121].

Nous proposons dans cette section une preuve originale du théorème de Redlack et Grindlay qui a l'intérêt de démontrer le théorème dans le cas général d'un cristal de *forme quelconque* dans le vide, tout en restant mathématiquement très simple. L'interprétation physique de notre preuve est claire et montre que le potentiel extrinsèque s'interprète entièrement en terme d'électrostatique macroscopique. Notre approche fournit par ailleurs également une interprétation simple dans l'espace direct de la procédure de régularisation employée lorsqu'on calcule le potentiel électrostatique à l'aide de la méthode d'Ewald. On rappelle que la densité de charge liée définie dans l'électrostatique macroscopique ne fait pas intervenir que la densité de moment dipolaire, mais également les densités de moments d'ordres supérieurs (voir [98], p. 268). La contribution constante dans le terme de surface pour le potentiel doit sa présence à la densité volumique quadripolaire dans le cristal.

On considère un cristal de volume macroscopique  $V$ . La cellule élémentaire est composée de  $q_i$  charges situées en  $\mathbf{r}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) et on dénote son volume par  $V_{\text{cell}}$ . On suppose par simplicité que le réseau cristallographique est cubique simple ( $V_{\text{cell}} = L^3$ ). Cette hypothèse permet de simplifier l'écriture de la somme sur les images et l'écriture des séries de Fourier, mais la preuve se généralise sans difficulté au cas d'un réseau de Bravais quelconque. On fixe l'origine des coordonnées au centre de la cellule élémentaire primitive. La charge totale de la cellule élémentaire est supposée nulle :  $Q_{\text{tot}} = \sum_i q_i = 0$  (voir appendice A pour la généralisation à un système chargé). On cherche à calculer le potentiel

$$\Phi^{(S, \epsilon'=1)}(\mathbf{r}) = \Phi^{(S)}(\mathbf{r}) = \lim_{V \rightarrow \infty} \sum_{\mathbf{m}L \in V} \sum_{j=1}^N q_j \frac{1}{|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{m}L)|}. \quad (1.50)$$

où la limite  $V \rightarrow \infty$  est prise à forme  $S = \partial V$  donnée et pour un point fixé  $\mathbf{r}$  dans  $V_{\text{cell}}$ .

Le potentiel créé par la distribution de charge dans une cellule peut être développé en multipôles :

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} &= \sum_i q_i \left\{ \frac{1}{r} + (-\mathbf{r}_i) \cdot \nabla \frac{1}{r} + \frac{1}{2!} (-\mathbf{r}_i)(-\mathbf{r}_i) : \nabla \nabla \frac{1}{r} + \dots \right\} \\ &= Q_{\text{tot}} \frac{1}{r} - \mathbf{M} \cdot \nabla \frac{1}{r} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\theta} : \nabla \nabla \frac{1}{r} + \dots \end{aligned} \quad (1.51)$$

où

$$\begin{aligned} Q_{\text{tot}} &= \sum_i q_i && \text{(charge totale)} \\ \mathbf{M} &= \sum_i q_i \mathbf{r}_i && \text{(moment dipolaire)} \\ \boldsymbol{\theta} &= \sum_i q_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i. && \text{(tenseur quadripolaire)} \end{aligned} \quad (1.52)$$

La contribution quadripolaire dans (1.51) est écrite sous la forme d'une double contraction entre deux tenseurs d'ordre 2. Par définition,  $\mathbf{S} : \mathbf{T} = \sum_{\alpha, \beta} S_{\alpha\beta} T_{\beta\alpha}$ . La contraction entre le tenseur quadripolaire et le tenseur dipolaire  $\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}) = \nabla \nabla 1/r$  peut aussi s'écrire en terme d'un produit

scalaire

$$\boldsymbol{\theta} : \nabla \nabla \frac{1}{r} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i : \nabla \nabla \frac{1}{r} = \sum_i q_i (\mathbf{r}_i \cdot \nabla)^2 \frac{1}{r}. \quad (1.53)$$

Comme la convergence conditionnelle de la somme (1.50) est due aux interactions charge-dipôle et charge-quadripôle (entre la charge test au point  $\mathbf{r}$  et une cellule élémentaire distante), soustrayons et additionnons ces contributions problématiques de la manière suivante :

$$\Phi^{(S)}(\mathbf{r}) = \Phi_{\text{int}}(\mathbf{r}) + \Phi_{\text{ext}}^{(S)}(\mathbf{r}) \quad (1.54)$$

où l'on a posé

$$\Phi_{\text{int}}(\mathbf{r}) = \lim_{V \rightarrow \infty} \sum_{\mathbf{m}L \in V} \left( \sum_{j=1}^N q_j \frac{1}{|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{m}L)|} + \frac{1}{V_{\text{cell}}} \mathbf{M} \cdot \nabla \int_{V_{\text{cell}}} d\mathbf{x} \frac{1}{|\mathbf{r} - (\mathbf{x} + \mathbf{m}L)|} - \frac{1}{2V_{\text{cell}}} \boldsymbol{\theta} : \nabla \nabla \int_{V_{\text{cell}}} d\mathbf{x} \frac{1}{|\mathbf{r} - (\mathbf{x} + \mathbf{m}L)|} \right) \quad (1.55)$$

et

$$\Phi_{\text{ext}}^{(S)}(\mathbf{r}) = \lim_{V \rightarrow \infty} \left( -\frac{1}{V_{\text{cell}}} \mathbf{M} \cdot \nabla \int_V d\mathbf{x} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} + \frac{1}{2V_{\text{cell}}} \boldsymbol{\theta} : \nabla \nabla \int_V d\mathbf{x} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} \right). \quad (1.56)$$

L'expression (1.56) n'est rien d'autre que les contre-termes des quantités soustraites dans (1.55) (on a utilisé en écrivant (1.56) que l'intégrale sur  $\mathbf{x}$  associée à la somme sur les images revient à intégrer sur le volume  $V$  du cristal macroscopique). Les termes ajoutés et soustraits correspondent au potentiel créé en un point  $\mathbf{r}$  de la cellule primitive dans un corps macroscopique de volume  $V$  uniformément polarisé avec une densité volumique de moment dipolaire  $\mathbf{M}/V_{\text{cell}}$  et de moment quadripolaire  $\boldsymbol{\theta}/V_{\text{cell}}$ .

**Potentiel intrinsèque** Par construction, la somme dans (1.55) est absolument convergente et l'on peut remplacer  $\lim_{V \rightarrow \infty} \sum_{\mathbf{m}L \in V}$  par  $\sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3}$ . Il est facile de démontrer que la fonction (1.55) est périodique :  $\Phi_{\text{int}}(\mathbf{r} + \mathbf{m}L) = \Phi_{\text{int}}(\mathbf{r})$ . Le potentiel  $\Phi_{\text{int}}(\mathbf{r})$  se calcule sans difficulté dans l'espace de Fourier et l'on montre dans l'appendice A que ce potentiel n'est rien d'autre que le potentiel d'Ewald

$$\Phi_{\text{int}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N q_j \phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (1.57)$$

où  $\phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r})$  est défini en (1.8). On rappelle que  $\hat{\phi}_{\text{Ewald}}(\mathbf{k} = 0) = \int_{V_{\text{cell}}} \phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$ .

*Dans la présente approche, l'absence de contribution associée au mode de Fourier  $\mathbf{k} = 0$  n'est pas une condition imposée a priori, comme au §1.3.1, mais la conséquence de la régularisation introduite dans la définition (1.55) du potentiel intrinsèque. La valeur du coefficient  $\mathbf{k} = 0$  est clairement intimement liée à la manière dont sont traitées les interactions à longue portée charge-dipôle et charge-quadripôle dans le calcul du potentiel.*

Soulignons que la décomposition (1.54), associée au choix particulier de la régularisation (1.55), est naturelle car c'est la seule régularisation qui conduit à une somme absolument convergente pour  $\Phi_{\text{int}}$  avec les trois propriétés suivantes : (i)  $\Phi_{\text{int}} = 0$  si le cristal ne comporte aucune charge (limite  $q_i \rightarrow 0 \forall i$ ); (ii)  $\Phi_{\text{int}}(\mathbf{r})$  est une fonction périodique de période  $L$  et (iii)  $\Phi_{\text{ext}}^{(S)}(\mathbf{r})$  ne contient aucun terme périodique.

**Potentiel extrinsèque** La formule (1.56) montre que *le potentiel extrinsèque est entièrement déterminé par les expressions de l'électrostatique macroscopique* pour un corps de volume  $V$  uniformément polarisé avec une densité volumique de moment dipolaire  $\mathbf{M}/V_{\text{cell}}$  et de moment quadripolaire  $\boldsymbol{\theta}/V_{\text{cell}}$ . Le potentiel extrinsèque

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{ext}}^{(S)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V_{\text{cell}}} \lim_{V \rightarrow \infty} \left( -\mathbf{M} \cdot \nabla I_V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \boldsymbol{\theta} : \nabla \nabla I_V(\mathbf{r}) \right) \\ &= \frac{1}{V_{\text{cell}}} \lim_{V \rightarrow \infty} \left( -\sum_i q_i (\mathbf{r}_i \cdot \nabla) I_V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_i q_i (\mathbf{r}_i \cdot \nabla)^2 I_V(\mathbf{r}) \right)\end{aligned}\quad (1.58)$$

fait intervenir l'intégrale simple

$$I_V(\mathbf{r}) = \int_V d\mathbf{x} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|}.\quad (1.59)$$

Dans le cas d'une sphère de rayon  $R$ , on a  $I_V(\mathbf{r}) = 2\pi R^2 - \frac{2\pi}{3} r^2$ , et il est simple de vérifier que (1.58) se réduit bien à la formule (1.48) obtenue par Herce et al. [86] pour le potentiel extrinsèque, terme constant inclus [on rappelle que l'on a supposé  $Q_{\text{tot}} = 0$ ]. L'expression de  $I_V(\mathbf{r})$  dans le cas d'un échantillon de forme ellipsoïdale quelconque est donnée dans l'article [147]. La démonstration donnée ici du théorème de Redlack et Grindlay élucide entièrement l'origine physique du terme constant dans le potentiel extrinsèque.

Retrouvons, à partir de notre définition (1.56), l'expression connue du potentiel extrinsèque [101, 164]. Déplaçons, dans (1.56), les gradients sous les signes intégrales, utilisons  $\nabla_{\mathbf{r}}(1/|\mathbf{r} - \mathbf{x}|) = -\nabla_{\mathbf{x}}(1/|\mathbf{r} - \mathbf{x}|)$  et effectuons un développement de Taylor

$$-\int_V d\mathbf{x} \nabla_{\mathbf{x}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} = -\int_S d\mathbf{S} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} = -\int_S d\mathbf{S} \left[ \frac{1}{|\mathbf{x}|} - (\mathbf{r} \cdot \nabla) \frac{1}{|\mathbf{x}|} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{|\mathbf{x}|^3}\right) \right].\quad (1.60)$$

Le premier terme tombe si la surface est paire, et tous les autres termes du développement, sauf le deuxième, tombent dans la limite  $V \rightarrow \infty$ . On en déduit

$$\nabla_{\mathbf{r}} \int_V d\mathbf{x} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \int_V \nabla_{\mathbf{x}} (\mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{x}}) \frac{1}{|\mathbf{x}|} = \mathbf{J}^{(S)} \cdot \mathbf{r}\quad (1.61)$$

où  $\mathbf{J}^{(S)}$ , qui est défini en (1.43), est le tenseur de dépolarisation du volume  $V$ , qui ne dépend que de la forme  $S$  de  $V$ . Le potentiel (1.56) est ainsi également donné par

$$\boxed{\Phi_{\text{ext}}^{(S)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{V_{\text{cell}}} \mathbf{M} \cdot \mathbf{J}^{(S)} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2V_{\text{cell}}} \boldsymbol{\theta} : \mathbf{J}^{(S)}}\quad (1.62)$$

qui est l'expression donnée dans les articles [147, 94, 101, 164]. On reconnaît dans (1.62) l'expression du champ dépolarisant  $\mathbf{E}_{\text{dép}}^{(S)} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{J}^{(S)}$  avec  $\mathbf{P} = \mathbf{M}/V_{\text{cell}}$  [voir (1.42)]. Le second terme dans (1.62) est une constante qui ne peut pas être trouvée dans l'approche simple proposée par Fraser et al. [74]. Le champ électrique créé par le potentiel (1.62) s'identifie avec le champ de dépolarisation en  $\mathbf{r}$  dans l'échantillon :

$$\mathbf{E}_{\text{dép}}^{(S)}(\mathbf{r}) = -\nabla \Phi_{\text{ext}}^{(S)}(\mathbf{r}) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{J}^{(S)}.\quad (1.63)$$

La démonstration de la formule (1.62) a nécessité d'introduire l'hypothèse supplémentaire que la surface de  $V$  est paire. Smith introduit effectivement dans ses travaux cette restriction sur la forme des échantillons considérés [164].

Si la cellule élémentaire porte une charge globale  $Q_{\text{tot}}$  non nulle, l'expression générale pour le potentiel extrinsèque devient (voir appendice A)

$$\Phi_{\text{ext}}^{(S)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \frac{Q_{\text{tot}}}{V_{\text{cell}}} \mathbf{r} \cdot \mathbf{J}^{(S)} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{V_{\text{cell}}} \mathbf{M} \cdot \mathbf{J}^{(S)} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2V_{\text{cell}}} (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}_{\text{bg}}) : \mathbf{J}^{(S)}\quad (1.64)$$

où  $\theta_{\text{bg}} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} Q_{\text{tot}} \int_{V_{\text{cell}}} \mathbf{x} \mathbf{x} d\mathbf{x}$ . La contribution quadratique au potentiel extrinsèque [premier terme de (1.64) qui apparaît lorsque  $Q_{\text{tot}} \neq 0$ ] semble manquer dans l'excellente revue [94] (voir les éqs. (28) et (66) de cette revue), alors que ce terme est présent dans les travaux [147, 86, 23].<sup>20</sup> La contribution liée au terme  $\theta_{\text{bg}}$  (qui n'apparaît également que lorsque  $Q_{\text{tot}} \neq 0$ ) est absente dans les formules de la référence [86]. Ce dernier terme pourrait jouer un rôle lorsque la charge totale varie ou lorsque le volume de la cellule élémentaire varie au cours d'une simulation.

Soulignons que notre preuve fournit une interprétation simple de la régularisation de la somme conditionnellement convergente (1.1). Cette somme avait été régularisée au §1.3.1 en imposant une condition de périodicité sur la solution, condition qui rend l'interprétation physique peu intuitive car il est difficile d'imaginer un tore de surface tridimensionnelle dans un espace à 4 dimensions. Dans notre approche, la solution intrinsèque périodique  $\Phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r})$  s'interprète comme résultant d'une limite où l'on calcule le potentiel en  $\mathbf{r}$  en soustrayant la contribution du champ macroscopique en ce point (ce champ macroscopique est entièrement déterminé dans la limite  $V \rightarrow \infty$  à  $\mathbf{r}$  fixé par la densité de moment monopolaire (si  $Q_{\text{tot}} \neq 0$ ), dipolaire et quadripolaire). Un avantage de ce point de vue est que la contribution à ajouter au potentiel intrinsèque pour obtenir le potentiel total au point  $\mathbf{r}$  est évidente : il s'agit simplement de la contribution du champ macroscopique !

### 1.4.3 Choix de la condition au bord macroscopique

Parmi les deux approches introduites à la page 36 (solution purement périodique de l'équation de Poisson ou limite thermodynamique d'un système fini), laquelle est la plus pertinente en pratique ?

La deuxième approche a l'avantage d'être plus générale et de permettre le calcul de propriétés qui dépendent de la condition au bord macroscopique. Un exemple est les fluctuations  $\langle \mathbf{M}^2 \rangle$  du moment dipolaire total d'un échantillon diélectrique, qui dépendent de la forme de l'échantillon et de la constante diélectrique  $\epsilon'$  du milieu extérieur. Ces fluctuations interviennent dans le calcul de la constante diélectrique d'une substance via la formule de Kirkwood-Fröhlich (voir § 3.2). Le champ de dépolarisation (1.63) dû au terme de surface est un effet physique réel lorsqu'on considère des systèmes diélectriques, c'est-à-dire de conductivité électrique nulle ou très faible sur l'échelle de temps de la simulation. Dans le cas d'un système conducteur, de taille macroscopique dans les 3 dimensions, la présence d'un champ de dépolarisation ne semble pas physique et il vaut mieux employer des conditions aux bords métalliques ( $\epsilon' = \infty$ ) pour écarter cette contribution suspecte [75, 94].

D'autre part, les expressions du terme de surface associées à un ordre de sommation par couches successives [eq. (1.38)] ou par lignes successives [eq. (1.39)] (obtenues dans le cadre de la seconde approche) sont très utiles en pratique pour simuler des systèmes périodiques dans 2 ou dans 1 direction(s) seulement. De tels systèmes peuvent en effet être simulés en utilisant des conditions aux bords périodiques dans les 3 dimensions<sup>21</sup> et en introduisant un vide dans la boîte de simulation dans le but de réduire (ou même supprimer entièrement en utilisant l'approche ELC [18]) les interactions coulombiennes avec les copies périodiques "fantômes" du système dans les directions non périodiques [195]. L'usage du terme de surface correspondant au bon ordre de sommation (plaque ou cylindre) est alors crucial pour que les forces calculées soient correctes physiquement [195].

20. Le cas considéré au §2.3.5 (système chargé en géométrie 2D+h) est un exemple où la contribution quadratique au potentiel extrinsèque influe sur l'énergie électrostatique du système et sur les forces [voir le second terme dans les éqs. (2.30) et (2.31)].

21. L'intérêt d'utiliser des conditions aux bords périodiques dans les 3 dimensions pour des systèmes qui ne sont en réalité périodiques que dans 1 ou 2 dimensions tient au fait que les sommes d'Ewald peuvent être calculées plus efficacement pour les systèmes périodiques dans les 3 dimensions. [121]

Dans un système homogène et isotrope, la pression scalaire est donnée par [167, 86, 121]

$$\Pi = \Pi_{\text{cin}} + \Pi_{SR} + \frac{1}{6V_{\text{cell}}} \left\langle \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N q_i q_j \phi_{\text{Ewald}}(\mathbf{r}_{ij}) \right\rangle + \frac{2\pi}{3} \frac{2\epsilon' - 1}{2\epsilon' + 1} \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle}{V_{\text{cell}}}, \quad (1.65)$$

où  $\Pi_{\text{cin}}$  est la pression cinétique et  $\Pi_{SR}$  est la pression due aux forces à courte portée. Le dernier terme dans cette formule provient de la condition au bord macroscopique, et il est intéressant de noter qu'il n'est pas possible de supprimer cette contribution extrinsèque par un choix particulier de la constante  $\epsilon'$ . S'il est possible, du point de vue énergétique, d'oublier l'influence de la condition au bord macroscopique (en prenant des conditions aux bords métalliques  $\epsilon' = \infty$ ), le calcul de la pression montre que ne garder que les contributions d'Ewald (approche 1) ne semble pas pouvoir être interprété comme correspondant à une limite thermodynamique bien définie  $V \rightarrow \infty$  d'un système de taille finie [121].

## 2 | Calculs rapides de sommes d’Ewald à l’aide d’une grille

### 2.1 Méthodes de calculs rapides d’interactions coulombiennes ou gravitationnelles

Nous avons vu que le temps de calcul de la méthode d’Ewald augmente comme  $N^{3/2}$ , où  $N$  est le nombre de particules dans le système (cf. §1.3.3). Le temps de calcul devient ainsi prohibitif lorsque  $N$  est grand. Différentes méthodes, dont les principales sont listées dans la Table 2.1, ont été développées au cours des 40 dernières années pour calculer plus rapidement des sommes d’Ewald. Ces méthodes peuvent être classifiées en deux groupes selon qu’elles utilisent ou non une discrétisation sur une grille. L’existence de ces méthodes est un élément crucial qui a rendu possible et fiable des simulations de systèmes complexes comprenant un grand nombre de particules chargées.

| Méthode                           | acronyme         | ordre     | année       | références |
|-----------------------------------|------------------|-----------|-------------|------------|
| Ewald method                      |                  | $N^{3/2}$ | 1921        | [70, 138]  |
| ⊠ Particle-Particle Particle-Mesh | P <sup>3</sup> M | $N \ln N$ | 1976        | [61, 88]   |
| Barnes-Hut Tree Code              |                  | $N \ln N$ | 1984        | [32]       |
| Fast Multipole Method             | FMM              | $N$       | 1987        | [82]       |
| ⊠ (Smooth) Particle Mesh Ewald    | (S)PME           | $N \ln N$ | 1993 (1995) | [51, 67]   |
| Sperb and Strebel’s method        | MMM              | $N \ln N$ | 2000        | [172]      |
| ⊠ Multigrid method                |                  | $N$       | 2000        | [153]      |
| ⊠ Rottler and Maggs’ method       |                  | $N$       | 2004        | [152]      |
| ⊠ Finite element method           |                  | $N$       |             | [121]      |

TABLE 2.1 – Liste (non exhaustive) de méthodes de calcul des interactions coulombiennes dans un système périodique présentant une loi d’échelle favorable par rapport au nombre de particules  $N$ . Le symbole ⊠ indique les méthodes employant une discrétisation du système sur une grille.

Pour des présentations détaillées et comparaisons de ces méthodes, le lecteur est convié à consulter la littérature abondante sur le sujet, par exemple les articles de revue de Sagui et Darden [154], Arnold et Holm [18], Mazars [121] et le livre très récent [76]. Après quelques commentaires généraux sur ces méthodes, je présente dans ce chapitre le principe du fonctionnement de la méthode P<sup>3</sup>M (section 2.2) puis des travaux méthodologiques que j’ai effectués pour en améliorer certains points, étendre son domaine d’application aux interactions dipolaires et élucider entièrement son lien avec les méthodes PME et SPME (section 2.3). La dernière section de ce chapitre présente un travail méthodologique connexe que j’ai réalisé pour simuler, avec une définition physiquement cohérente des énergies et des forces, un système portant une charge totale non nulle et périodique non plus dans les trois dimensions, mais seulement dans deux.

Parmi les méthodes listées dans la Table 2.1, aucune d’entre elles n’est universellement plus efficace que les autres. La méthode la plus adaptée dépend en général de paramètres tels que la taille du système étudié, la présence ou non de fortes inhomogénéités dans la répartition spatiale de la densité de charge (problème de *clustering* des particules nécessitant l’usage d’une grille adaptative pour les méthodes basées sur une discrétisation), le type de simulation (Monte Carlo ou Dynamique Moléculaire), le nombre de processeurs utilisés (*scaling* de la méthode en fonction du nombre de processeurs à disposition), la quantité de mémoire à disposition, etc. L’intérêt d’une méthode dépend aussi de la facilité avec laquelle elle peut être généralisée, voire directement appliquée, au cas de systèmes en périodicité réduite [2 ou 1 direction périodique(s)] ou de systèmes aperiodiques de taille finie.

Dans les simulations *ab initio*, où le nombre de particules est très restreint (au plus quelques centaines), la méthode d’Ewald est normalement la plus efficace. Dans les simulations classiques employant des potentiels effectifs, le nombre de particules est presque toujours élevé ( $N > 1000$ ) et il est nécessaire d’utiliser une méthode d’ordre  $N$  ou  $N \ln N$ . La méthode FMM, qui la première a avoir réduit la complexité du problème à un algorithme d’ordre  $N$ , ne dépasse en fait en rapidité la méthode P<sup>3</sup>M, qui est d’ordre  $N \ln N$  et bien plus simple à programmer, que lorsque le nombre de particules est très grand :  $10^{63}$  (!) d’après la référence [142],  $10^5$  d’après la référence [139].

Les méthodes P<sup>3</sup>M, PME et SPME, qui sont toutes les trois basées sur le calcul des sommes d’Ewald dans l’espace de Fourier à l’aide d’une transformée de Fourier rapide (FFT), sont présentées dans les sections 2.2 et 2.3. La méthode SPME est l’une des plus employées dans le domaine des simulations atomistiques de Dynamique Moléculaire : elle est disponible en particulier dans les packages GROMACS [87], DL\_POLY [170], AMBER [42] et NAMD [140].

La méthode MMM est rarement utilisée en pratique car elle est complexe à mettre en oeuvre et n’est compétitive, dans le cas d’un système périodique dans les 3 dimensions, que si une précision extrême des énergies ou des forces est requise [18].

La méthode des éléments finis, la méthode multigrille et la méthode de Rottler et Maggs (cette dernière méthode correspond à résoudre les équations de Maxwell avec une vitesse de la lumière grandement réduite) utilisent une grille de discrétisation dans l’espace réel pour calculer les interactions, contrairement aux méthodes de type P<sup>3</sup>M où l’essentiel du calcul a lieu dans l’espace de Fourier. Ces méthodes sont prometteuses pour des simulations sur des ordinateurs massivement parallèles car elles évitent les problèmes de communications globales entre les noeuds nécessaires pour le calcul des transformées de Fourier. Sur un ordinateur avec un seul processeur, il a été trouvé que la méthode P<sup>3</sup>M est 1,6 fois plus rapide que la méthode de Rottler et Maggs (calculs avec une précision des forces de l’ordre de  $10^{-3}$ , voir détails dans la référence [152]) et environ 2 fois plus rapide que la méthode multigrille (précision des forces de l’ordre de  $10^{-4}$ , voir [153]). Lorsque l’ordinateur possède plus de 8 processeurs, la méthode de Rottler et Maggs est en revanche plus rapide qu’une version traditionnelle de la méthode P<sup>3</sup>M [152]. Ces commentaires montrent que la méthode P<sup>3</sup>M, bien que l’une des premières à avoir été introduite, reste probablement la plus efficace pour calculer les interactions à longue portée dans des systèmes de tailles intermédiaires ( $400 < N < 100'000$ ) sur une machine possédant un petit nombre de processeurs.

Lorsqu’on emploie une méthode performante de calcul des interactions à longue portée, il est important de connaître la **précision** des énergies et forces calculées par la méthode. Il faut s’assurer en effet que les erreurs sur ces quantités sont suffisamment petites pour qu’elles n’influent pas le résultat de la simulation. En pratique, chaque méthode introduit un certain nombre de paramètres et il est nécessaire de leur assigner des valeurs qui

- assurent la précision requise pour les résultats
- ne gaspillent pas du temps de calcul en faisant fonctionner l’algorithme avec un jeu de paramètres non optimal.

Comme la recherche par tâtonnements d’un jeu de paramètres optimal – qui fournit la précision

requis pour un temps de calcul minimal – est une tâche particulièrement fastidieuse, il est important que les méthodes numériques disposent d’un **estimateur d’erreur**, c’est-à-dire d’une formule qui permet de prédire la précision du résultat en fonction des valeurs choisies pour les paramètres.

*L’existence d’un estimateur d’erreur permet d’automatiser la recherche, dans l’espace multidimensionnel des paramètres, d’un jeu de valeurs qui soit optimal pour une précision donnée. Avec une telle recherche automatique des meilleurs paramètres, l’utilisateur peut se concentrer sur un choix adapté du seul paramètre restant, à savoir la précision des énergies et des forces nécessaire pour mener à bien une certaine simulation.*

Disposer d’un estimateur d’erreurs simplifie aussi considérablement la comparaison de l’efficacité de différentes méthodes car une telle comparaison n’est juste que si elle est faite au même niveau de précision et avec des paramètres optimaux pour chaque méthode. La méthode P<sup>3</sup>M dispose d’un estimateur d’erreur depuis longtemps [57]. La méthode très employée SPME ne dispose d’un estimateur d’erreur depuis peu (voir section 2.3 et mon article [25]).

## 2.2 Méthode Particle-Particle Particle-Mesh (P<sup>3</sup>M)

L’énergie réciproque  $E^{(k)}$  [eq. (1.23)] dans la formule d’Ewald est la partie qui requiert le plus de temps de calcul dans cette méthode.<sup>1</sup> L’idée à la base de la méthode P<sup>3</sup>M, et des méthodes PME et SPME, est d’accélérer le calcul de l’énergie réciproque en remplaçant la transformée de Fourier continue par une transformée de Fourier discrète. En calculant cette dernière via une transformée de Fourier rapide (FFT : *Fast Fourier Transform*), la complexité des calculs est réduite à  $N \ln N$ , ce qui est un gain majeur par rapport à la complexité initiale  $N^2$ .

Pour introduire les formules d’Ewald ”modifiées” utilisées dans la méthode P<sup>3</sup>M, il est utile de commencer par réécrire les contributions réciproques dans la formule d’Ewald pour y faire apparaître la fonction de Green du problème ainsi que la densité de charge  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  du système, dont la transformée de Fourier est

$$\text{FT}[\rho] = \int_V d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \hat{\rho}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N q_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (2.1)$$

On rappelle que la fonction de Green est décomposée dans la méthode d’Ewald en une fonction de Green ”directe”  $G^{(r)}(\mathbf{r}) = \phi_{\text{Ewald}}^{(r)}(\mathbf{r})$  décrivant l’interaction de Coulomb aux courtes distances et une fonction de Green ”réciproque”  $G^{(k)}(\mathbf{r})$  décrivant la partie longue portée de l’interaction de Coulomb [cf. eq. (1.16)]. Comme on ne s’intéresse ici qu’aux contributions réciproques, allégeons la notation en écrivant simplement  $G(\mathbf{r})$  pour signifier la fonction de Green réciproque  $G^{(k)}(\mathbf{r})$ . Cette fonction est périodique et caractérisée, d’après (1.16), par les coefficients de Fourier

$$\hat{G}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{k^2} e^{-k^2/(4\alpha^2)} (1 - \delta_{\mathbf{k},\mathbf{0}}). \quad (2.2)$$

Le potentiel électrostatique  $\Phi(\mathbf{r}) = \int_V d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}')$  est donné par la convolution entre la densité de charge et la fonction de Green, convolution qui peut s’exprimer comme la transformée de Fourier inverse du produit des transformées de Fourier :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \text{FT}^{-1} \left[ \hat{G} \cdot \text{FT}[\rho] \right] (\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

---

1. Si le paramètre d’Ewald  $\alpha$  est maintenu à une valeur constante indépendante du nombre  $N$  de particules, le nombre de termes à calculer dans (1.23) varie comme  $n_{\text{max}}^3 N \propto NV k_{\text{max}}^3 \propto NV \alpha^3 \propto N^2 \alpha^3 / \rho$  (où l’on a utilisé  $k_{\text{max}} = 2\pi / Ln_{\text{max}}$ ,  $k_{\text{max}} \propto \alpha$ , et  $\rho = N/V$ ). En supposant  $\alpha$  et  $\rho$  constants, le nombre d’opérations nécessaires pour le calcul de la contribution réciproque augmente donc comme  $N^2$ , tandis que le nombre de terme à évaluer pour obtenir la contribution directe est proportionnel à  $N \rho_{\text{max}}^3 \propto N$ . [Le scaling  $\mathcal{O}(N^{3/2})$  de la méthode d’Ewald est obtenu en prenant  $\alpha$  non pas constant, mais variant comme  $N^{-1/6}$  et en posant  $r_{\text{max}} \propto \alpha^{-1}$ ].

Le champ électrique au point  $\mathbf{r}$  est

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\Phi(\mathbf{r}) = \text{FT}^{-1}\left[-i\mathbf{k} \cdot \hat{G} \cdot \text{FT}[\rho]\right](\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

d'où l'on retrouve bien l'expression d'Ewald (1.28) pour la force  $\mathbf{F}_i = q_i\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)$  agissant sur la particule  $i$ . L'énergie coulombienne réciproque, self-énergies incluses, est donnée par

$$E^{(k)} = \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \Phi(\mathbf{r}') = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \hat{G}(\mathbf{k}) |\hat{\rho}(\mathbf{k})|^2, \quad (2.5)$$

formule qui est bien en accord avec (1.23). La somme dans (2.5) porte sur tous les vecteurs d'onde  $\mathbf{k} = 2\pi/L\mathbf{n}$  avec  $\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3$ , le vecteur  $\mathbf{k} = 0$  ne jouant aucun rôle car  $\hat{G}(\mathbf{0}) = 0$ .

Schématiquement, le calcul des forces (réciproques) est effectué dans la méthode P<sup>3</sup>M en quatre étapes :

1. Calcul de la densité de charge  $\rho_M(\mathbf{r})$  discrétisée sur une grille.
2. Résolution de l'équation de Poisson dans l'espace de Fourier par multiplication de la transformée de Fourier rapide de la densité de charge  $\rho_M(\mathbf{r})$  par la transformée de Fourier de la fonction de Green (ou, plus précisément, d'une fonction de Green *optimisée*)
3. Calcul du champ électrique par dérivation du potentiel. Il y a plusieurs manières d'effectuer cette étape, donnant lieu à plusieurs variantes de la méthode P<sup>3</sup>M :
  - P3M-FD (*finite differences*) : dérivation par différences finies dans l'espace réel
  - P3M-ik (*ik-differentiation*) : dérivation par multiplication par  $i\mathbf{k}$  dans l'espace de Fourier
  - P3M-AD (*analytical differentiation*) : dérivée analytique dans l'espace réel
4. Calcul des forces sur les particules en interpolant le potentiel et/ou le champ électrique défini sur la grille (obtenu à l'étape précédente) aux positions des particules dans l'espace continu.

**Discrétisation sur la grille** L'usage de la transformée de Fourier rapide nécessite de discrétiser le système sur une grille régulière  $\mathbb{M}$ . Supposons par simplicité que la cellule élémentaire est un cube de côté  $L$ .<sup>2</sup> Soit  $N_g$  le nombre de points de la grille le long de chacune des 3 directions ( $N_g$  doit être, idéalement, une puissance de 2 pour que le calcul de la FFT soit aussi efficace que possible). Le calcul de la densité de charge sur la grille est fait via une fonction  $W$  d'assignement de la charge :

$$Q(\mathbf{r}_p) = \sum_{i=1}^N q_i W(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_i), \quad \mathbf{r}_p \in \mathbb{M}. \quad (2.6)$$

Dans cette formule, les conditions aux bords périodique sont sous-entendues.  $Q(\mathbf{r}_p)$  est la quantité de charge au point  $\mathbf{r}_p$  de la grille. Il est utile d'introduire également la densité volumique de charge associée au système discrétisé :

$$\rho_M(\mathbf{r}_p) = \frac{Q(\mathbf{r}_p)}{h^3} \quad (2.7)$$

où  $h = L/N_g$  est le pas de la grille. L'ordre  $P$  de la fonction  $W$  correspond aux nombres de points sur la grille (par direction  $x$ ,  $y$  ou  $z$ ) sur lesquelles chaque charge est distribuée. La fonction  $W$  est choisie comme une B-spline cardinale d'ordre  $P$ . Cette fonction est obtenue en convoluant  $P - 1$  fois la fonction caractéristique sur l'intervalle  $[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ . La fonction  $W$  est ainsi définie (en Fourier) par

$$\widehat{W}(\mathbf{k}) = h^3 \left( \frac{\sin(k_x h/2)}{k_x h/2} \frac{\sin(k_y h/2)}{k_y h/2} \frac{\sin(k_z h/2)}{k_z h/2} \right)^P. \quad (2.8)$$

---

2. La généralisation des formules à une cellule élémentaire triclinique quelconque est donnée dans l'article [22].

Les 7 premières B-splines cardinales sont représentées à la figure 2.1. Ces fonctions sont de poids unité et tendent vers une gaussienne dans la limite  $P \rightarrow \infty$ . L'assignation d'une charge sur la grille via la fonction  $W$  est illustré à la figure 2.2.

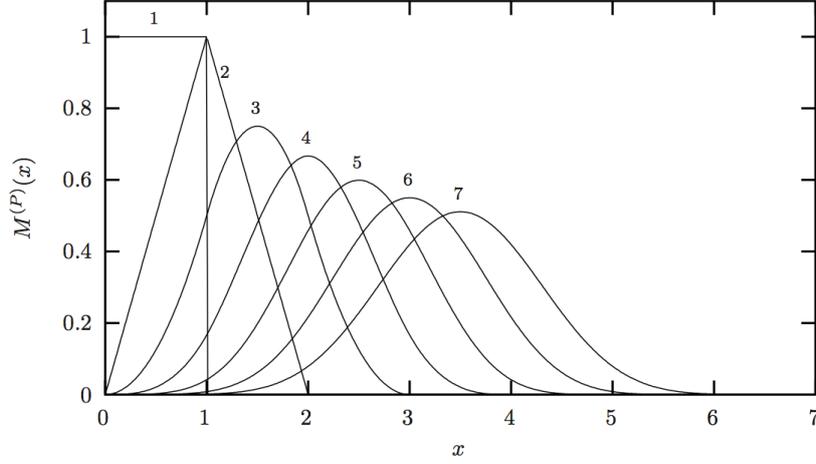


FIGURE 2.1 – (reproduite de l'article [19]) Graphique des 7 premières B-splines cardinales  $M^{(P)}(x)$ . La fonction d'assignation de charge  $W^{(P)}(x) = M^{(P)}(x - P/2)$  est simplement une B-spline centrée.  $W^{(P)}(x)$  est identique à la distribution de probabilité de l'addition de  $P$  variables uniformément distribuées dans l'intervalle  $[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ .

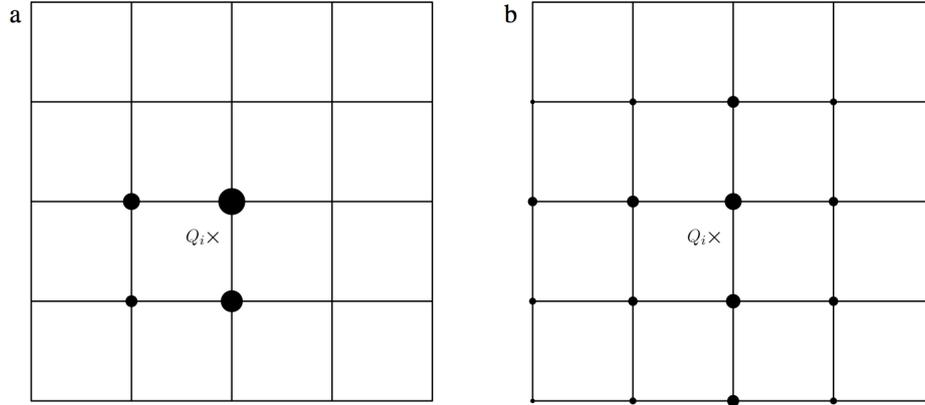


FIGURE 2.2 – (reproduite de l'article [121]) Exemple de l'assignation d'une charge  $Q_i$  en  $\mathbf{r}_i$  aux points  $\{\mathbf{r}_p\}$  d'une grille à 2 dimensions via une fonction d'assignement  $W^{(P)}$ . Les diamètres des disques noirs sont approximativement proportionnels à la charge fractionnaire  $W^{(P)}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_p)$  assignée aux points de la grille. L'ordre de la fonction d'assignement est (a)  $P = 2$ , (b)  $P = 4$ .

**Calculs sur la grille et fonction de Green optimisée** Par analogie avec les formules (2.3)-(2.5), les grandeurs d'intérêt peuvent être calculées sur la grille via

$$\text{Potentiel : } \Phi_{\mathbf{M}}(\mathbf{r}_p) = \text{FFT}^{-1} \left[ \hat{G}_{\mathbf{M}} \cdot \text{FFT}[\rho_{\mathbf{M}}] \right] (\mathbf{r}_p) \quad (2.9)$$

$$\text{Champ électrique : } \mathbf{E}_{\mathbf{M}}(\mathbf{r}_p) = \text{FFT}^{-1} \left[ -i\mathbf{k} \cdot \hat{G}_{\mathbf{M}} \cdot \text{FFT}[\rho_{\mathbf{M}}] \right] (\mathbf{r}_p) \quad (2.10)$$

$$\text{Energie totale : } E^{(k)} \approx E_{\text{P3M}}^{(k)} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \in \tilde{\mathbf{M}}} \hat{G}_{\mathbf{M}}(\mathbf{k}) |\text{FFT}[\rho_{\mathbf{M}}](\mathbf{k})|^2. \quad (2.11)$$

La somme dans (2.11) porte sur un nombre fini de vecteurs d'onde, à savoir ceux de la grille réciproque  $\tilde{\mathbb{M}}$ . Le vecteur d'onde maximal contenu dans  $\tilde{\mathbb{M}}$ , dans l'une des 3 directions  $x$ ,  $y$  ou  $z$ , est  $k_{\max} = 2\pi/h$ . L'usage de la grille introduit naturellement un cutoff  $2\pi/h$  dans l'espace réciproque, similaire au cutoff  $k_{\max}$  utilisé dans la méthode d'Ewald. La formule (2.10) est celle utilisée pour calculer le champ électrique dans la variante P3M- $ik$ . Cette variante est la plus précise, mais nécessite de calculer la transformée de Fourier inverse d'un champ vectoriel, c'est-à-dire d'effectuer 3 transformées inverses (en 3D) pour obtenir les 3 composantes du champ électrique.

Un ingrédient important dans la méthode P<sup>3</sup>M est que la *fonction de Green originelle*  $\hat{G}(\mathbf{k})$  [éq. (2.2)] est remplacée, dans les équations discrétisées (2.9)–(2.11), par une *fonction de Green*  $\hat{G}_M(\mathbf{k})$  définie sur la grille de sorte à optimiser la précision des résultats, c'est-à-dire de sorte que les résultats issus du calcul sur la grille soient aussi proches que possible des valeurs du système continu originel [60]. Il est judicieux en effet de considérer la fonction de Green comme ajustable car l'emploi de la fonction optimisée  $\hat{G}_M(\mathbf{k})$  permet de compenser partiellement des erreurs d'interpolation et d'aliasing introduites par l'approximation FFT $[\rho_M]$ , au lieu de l'expression exacte  $\hat{\rho}(\mathbf{k}) = \text{FT}[\rho]$ , pour le facteur de structure du système [88]. En minimisant l'erreur quadratique moyenne sur l'interaction de paire entre 2 particules issue du calcul P3M, Hockney et Eastwood [88] ont montré que la fonction de Green optimale (pour le calcul des forces et si l'on utilise la variante P3M- $ik$ ) est

$$\hat{G}_M(\mathbf{k}) = \frac{i\mathbf{k} \cdot \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \hat{U}^2(\mathbf{k}_m) \hat{\mathbf{R}}(\mathbf{k}_m)}{|\mathbf{k}|^2 (\sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \hat{U}^2(\mathbf{k}_m))^2} \quad (2.12)$$

où  $\mathbf{k}_m = \mathbf{k} + \frac{2\pi}{h} \mathbf{m}$ ,

$$\hat{\mathbf{R}}(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k} \hat{G}(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k} \frac{4\pi}{k^2} e^{-k^2/4\alpha^2} \quad (2.13)$$

est la force de référence du problème non discrétisé et  $\hat{U}(\mathbf{k}) = \hat{W}(\mathbf{k})/h^3$  est la transformée de Fourier adimensionnée de la fonction d'assignation de charge. La fonction optimale (2.12) est naturellement plus longue à calculer que la fonction de Green (2.2) du problème continu, mais elle peut être tabulée car elle ne change pas au cours de la simulation (du moins si le volume reste constant). Nous verrons plus loin que l'on peut en fait utiliser une autre fonction plus simple pour  $\hat{G}_M(\mathbf{k})$  – ne nécessitant pas de tabulation – sans introduire de dégradation visible de la précision.

**Interpolation des résultats de la grille** La force sur une particule  $i$  s'obtient en interpolant le champ électrique  $\mathbf{E}_M(\mathbf{r}_p)$  défini sur la grille à la position  $\mathbf{r}_i$  de la particule. Similairement à l'éq. (2.6), cette interpolation est faite en pondérant les valeurs du champ avec la fonction d'assignation de charge :

$$\mathbf{F}_i = q_i \sum_{\mathbf{r}_p \in \mathbb{M}_p} \mathbf{E}(\mathbf{r}_p) W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_p) \quad (2.14)$$

où  $\mathbb{M}_p$  est la grille étendue par périodicité à tout l'espace.

**Variante P3M-FD** Dans la variante avec différences finies (FD), le potentiel est calculé via l'équation (2.9), puis dérivé dans l'espace direct par une formule de différences finies. Le calcul du champ électrique ne requiert alors qu'une transformée inverse d'un champ scalaire et non pas d'un champ vectoriel comme dans la variante P3M- $ik$  basée sur l'équation (2.10). Les forces obtenues avec la méthode P3M-FD obéissent au principe d'action-réaction, tout comme celles obtenues avec la méthode P3M- $ik$ , mais sont moins précises que ces dernières.

**Variante P3M-AD** Dans la variante avec dérivée analytique (AD), le potentiel est calculé via l'équation (2.9), puis les forces sont obtenues directement en interpolant les résultats de la grille aux positions des particules en utilisant le gradient (connu analytiquement) de la fonction d'assignation de charge :

$$\mathbf{F}_i = -q_i \sum_{\mathbf{r}_p \in \mathbb{M}_p} \Phi(\mathbf{r}_p) \nabla_i W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_p). \quad (2.15)$$

Soulignons que cette approche<sup>3</sup> revient à calculer le gradient *exact* de l'énergie *approximative*  $E_{\text{P3M}}^{(k)}$  du système discretisé. Dans cette approche, les forces obtenues ne respectent pas strictement la 3<sup>e</sup> loi de Newton [88]. Une correction doit alors être introduite pour qu'elles respectent au moins la conservation de la quantité de mouvement totale [67]. La formule pour la fonction de Green  $\hat{G}_{\text{M}}(\mathbf{k})$  optimale dans le cas de la méthode P3M-AD est donnée dans les articles [60, 176].

**Estimateur d'erreur** La méthode P<sup>3</sup>M fait intervenir plusieurs paramètres, listés dans la Table 2.2, pour effectuer le calcul des énergies et des forces. Comme expliqué dans la section 2.1, il est important de disposer d'un estimateur d'erreur pour assigner des valeurs optimales à ces différents paramètres de sorte à faire fonctionner l'algorithme à son maximum d'efficacité. La méthode P<sup>3</sup>M dispose d'un tel estimateur pour les forces [éq. (2.18)], et pour les énergies [§2.3.1].

| Paramètre        | Nom                            | Remarque   |
|------------------|--------------------------------|--|
| $\alpha$         | paramètre d'Ewald              | Ce paramètre contrôle la décomposition du potentiel de Coulomb en une partie à courte portée et une partie à longue portée [potentiel créé par la gaussienne d'écran de largeur $\lambda = 1/(2\alpha)$ ]. |
| $r_{\text{max}}$ | <i>real-space cutoff</i>       | distance de troncature utilisée dans le calcul des interactions à courte portée  |
| $N_1, N_2, N_3$  | <i>mesh size</i>               | nb de points de la grille dans les 3 directions  |
| $P$              | <i>charge assignment order</i> | Chaque charge est distribuée sur $P^3$ points de la grille.  |

TABLE 2.2 – Les paramètres de la méthode P<sup>3</sup>M. La méthode SPME utilise les mêmes paramètres, mais où  $P$  est appelé l'ordre d'interpolation ou l'ordre du spline.

La fonction de Green optimale  $G_{\text{M}}(\mathbf{k})$  de la méthode P<sup>3</sup>M est déterminée en imposant que le résultat du calcul sur la grille soit aussi proche que possible de la solution du problème continu originel. Plus précisément,  $G_{\text{M}}(\mathbf{k})$  est définie comme la fonction qui minimise l'erreur quadratique

$$Q_{\text{HE}} = \frac{1}{h^3} \int_{h^3} d\mathbf{r}_1 \int_V d\mathbf{r}_2 [\mathbf{F}_{\text{P3M}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \mathbf{R}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)]^2. \quad (2.16)$$

La fonction  $\mathbf{F}_{\text{P3M}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  est la force (réciproque), calculée selon la méthode P<sup>3</sup>M, sur une charge unité en  $\mathbf{r}_1$  due à une charge unité en  $\mathbf{r}_2$ , tandis que  $\mathbf{R}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  est le résultat exact pour cette force, dont l'expression en Fourier est (2.13). La force  $\mathbf{F}_{\text{P3M}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  n'est pas invariante par translation à cause de la présence de la grille. L'intégrale sur  $\mathbf{r}_2$  dans (2.16) parcourt toutes les positions possibles pour la particule 2, tandis que l'intégrale sur  $\mathbf{r}_1$  effectue une moyenne sur les positions de la première particule par rapport à une cellule de la grille.  $Q_{\text{HE}}/L^3$  n'est ainsi rien d'autre que l'erreur quadratique moyenne pour l'interaction mutuelle d'une paire de particules. Après avoir réécrit, à l'aide du théorème de Parseval-Plancherel, l'intégrale (2.16) dans l'espace de Fourier, il est facile de déterminer la fonction de Green qui minimise  $Q_{\text{HE}}$ . Dans le cas de

3. La formule (2.15) s'obtient en prenant le gradient de la formule (2.11) réécrite dans l'espace direct,  $E_{\text{P3M}}^{(k)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}_p, \mathbf{r}'_p} Q(\mathbf{r}_p) Q(\mathbf{r}'_p) G(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}'_p)$ , et en utilisant (2.6).

la méthode P3M- $ik$ , on trouve ainsi l'expression (2.12) pour  $G_M(\mathbf{k})$  ainsi que l'erreur minimale correspondante

$$Q_{\min} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \in \tilde{M}} \left\{ \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} |\mathbf{R}(\mathbf{k}_m)|^2 - \frac{|i\mathbf{k} \cdot \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \hat{U}^2(\mathbf{k}_m) \mathbf{R}(\mathbf{k}_m)|^2}{|\mathbf{k}|^2 [\sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \hat{U}^2(\mathbf{k}_m)]^2} \right\} \quad (2.17)$$

$[\hat{U}(\mathbf{k})$  est défini après l'éq. (2.12)]. L'erreur quadratique moyenne  $\Delta F$  sur les forces d'un système composé de  $N$  particules  $q_i$  réparties au hasard dans la cellule élémentaire peut se déduire de l'erreur  $Q_{\text{HE}}$  via  $\Delta F = (\sum_i q_i^2) \sqrt{(Q_{\text{HE}}/(NV))}$  [57]. Au final, les erreurs dans la méthode P3M sont régies, similairement à celles de la méthode d'Ewald, par

$$\Delta F \simeq \sqrt{\Delta F_{\text{réel}}^2 + \Delta F_{\text{Fourier}}^2} \quad (2.18)$$

où

$$\Delta F_{\text{Fourier}} = \sum_i q_i^2 \sqrt{\frac{Q_{\min}}{NV}}. \quad (2.19)$$

et où les erreurs  $\Delta F_{\text{réel}}$  des contributions calculées dans l'espace réel sont données par la même formule (1.31) que dans la méthode d'Ewald. Il convient de rappeler que la quantité  $\Delta F^2$ , définie en (1.29), mesure les erreurs quadratiques moyennes des forces *sous l'hypothèse que les charges ne sont pas corrélées entre elles*. Les erreurs sont en effet moyennées dans (2.16) sur toutes les distances relatives entre deux particules sans tenir compte des corrélations, forcément présentes dans tout système physique, qui ont pour effet de rendre certaines distances plus probables que d'autres. Des tests ont montré que l'estimateur d'erreur (2.19) fournit néanmoins une estimation raisonnable des erreurs même dans le cas de systèmes corrélés [57, 25].

## 2.3 Développements méthodologiques : améliorations et extension de la méthode P3M

J'ai effectué quelques travaux méthodologiques [26, 45, 44, 24, 25] sur la méthode P3M, dont je présente brièvement les résultats principaux dans les sous-sections suivantes.

### 2.3.1 Article [26] : calcul P3M optimal de l'énergie

Une question très simple fut à l'origine de ce travail : *quelle est la fonction de Green optimale pour calculer l'énergie dans la méthode P3M, et comment cette fonction se compare-t-elle avec la fonction de Green optimale pour le calcul des forces [eq. (2.12)] déterminée par Hockney et Eastwood ?*

Si les simulations de Dynamique Moléculaire requiert le calcul des forces, les simulations Monte Carlo ne nécessitent que le calcul des énergies, et il est intéressant de savoir si une précision accrue pour l'énergie peut être obtenue en employant, dans la formule (2.11), une fonction de Green optimisée spécifiquement pour le calcul de énergie plutôt que celui des forces.

L'optimisation de la fonction de Green  $\hat{G}_M(\mathbf{k})$  se fait en minimisant les erreurs quadratiques moyennes du calcul sur la grille par rapport à la solution exacte du problème continu. Introduisons l'erreur

$$\Delta E_{\text{Fourier}} = E_{\text{P3M}}^{(k)} - E^{(k)} \quad (2.20)$$

sur l'énergie réciproque totale du système. Cette erreur dépend naturellement de la configuration  $\{q_i, \mathbf{r}_i\}_{i=1, \dots, N}$  du système. On cherche à minimiser l'erreur quadratique moyenne  $\langle \Delta E_{\text{Fourier}}^2 \rangle$ , où la moyenne est prise sur toutes les positions possibles des  $N$  particules, en négligeant d'éventuelles corrélations entre les particules.

Des tests numériques ont montré le fait inattendu que les erreurs  $\Delta E_{\text{Fourier}}$  ne sont pas nulles en moyenne ! Comme illustré dans la figure 2.3, les énergies peuvent être systématiquement surestimées ou sous-estimées selon les valeurs choisies pour les paramètres de la méthode P<sup>3</sup>M. Ces erreurs systématiques ont leur origine dans le fait que les énergies (réciproques) de Madelung des particules  $\frac{1}{2}\zeta^{(k)}q^2$  [voir eq. (1.11) et aussi l'éq. (1.20) qui permet de décomposer  $\zeta$  en  $\zeta^{(r)} + \zeta^{(k)}$ ] ne sont qu'approximativement calculées par la méthode P<sup>3</sup>M. On peut corriger cet effet en calculant analytiquement la différence  $\zeta_{\text{P}^3\text{M}}^{(k)} - \zeta^{(k)}$  entre le coefficient  $\zeta^{(k)}$  exact de l'énergie de Madelung et la valeur moyenne  $\zeta_{\text{P}^3\text{M}}^{(k)}$  pour ce coefficient tel qu'obtenu par le calcul sur la grille [ $\zeta_{\text{P}^3\text{M}}^{(k)}$  contient des erreurs systématiques dues au nombre *fini* de vecteurs d'onde représentés sur la grille réciproque et à un phénomène d'aliasing]. Comme les énergies de Madelung sont indépendantes de la position des particules, un effet analogue d'erreur systématique n'apparaît bien entendu pas dans le calcul des forces.

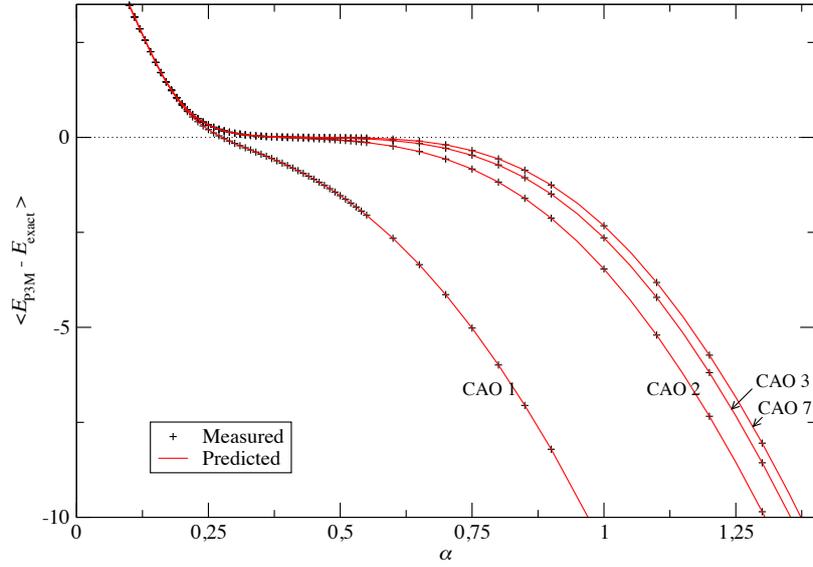


FIGURE 2.3 – (reproduite de l'article [26]) Erreur systématique des énergies P<sup>3</sup>M non corrigées (croix) en fonction du paramètre d'Ewald  $\alpha$ . La moyenne est calculée sur 1000 systèmes test comprenant chacun 100 charges situées au hasard dans une boîte de simulation cubique de taille  $L = 10 \mathcal{L}$ , où  $\mathcal{L}$  est l'unité de longueur. La moitié des particules portent la charge  $+1\mathcal{C}$  et l'autre moitié la charge  $-1\mathcal{C}$ , où  $\mathcal{C}$  est l'unité de charge. La grille contient  $N_g = 8$  points par direction et la troncature dans l'espace direct est  $r_{\text{max}} = 4.95 \mathcal{L}$ . L'unité de  $\alpha$  est  $\mathcal{L}^{-1}$  et l'unité des énergies est  $\mathcal{C}^2/\mathcal{L}$ . CAO est l'abréviation de *charge assignment order*. La courbe continue (en rouge) est la prédiction théorique de l'erreur systématique.

La minimisation de l'erreur quadratique moyenne des énergies permet d'obtenir la fonction de Green optimale pour le calcul de l'énergie [26]

$$\hat{G}_M^{(\text{energy})}(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \hat{U}^2(\mathbf{k}_m) \hat{G}(\mathbf{k}_m)}{[\sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \hat{U}^2(\mathbf{k}_m)]^2} \approx \hat{G}(\mathbf{k}) \frac{\hat{U}^2(\mathbf{k})}{[(\sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \hat{U}^2(\mathbf{k}_m))]^2} \quad (2.21)$$

ainsi qu'une formule (voir eq. (6.19) de [26]) prédisant les erreurs sur les énergies, d'apparence similaire à l'estimateur d'erreur (2.17)-(2.19) mais contenant un terme supplémentaire lié aux fluctuations des self-énergies de Madelung. La figure 2.4 montre que cet estimateur d'erreur pour l'énergie prédit correctement les erreurs mesurées dans un système test.

La fonction de Green (2.21) optimisée pour l'énergie est bien plus simple que celle pour les forces [eq. (2.12)] et fait bien ressortir la relation entre la fonction de Green du système continu (2.2) et celle du problème discretisé sur la grille. Comme une formule analytique permet de calculer rapidement la somme au dénominateur de (2.21), cette fonction de Green n'a pas besoin

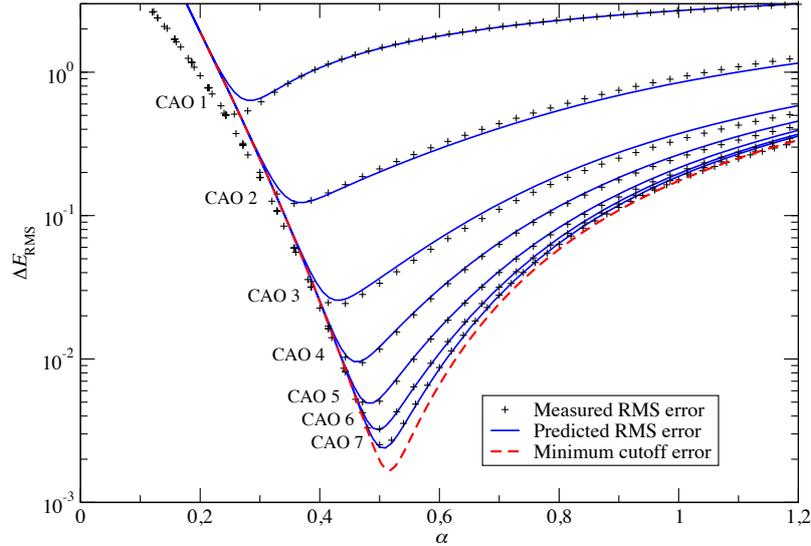


FIGURE 2.4 – (reproduite de l'article [26]) Comparaison entre les erreurs mesurées (croix) et les erreurs prédites (lignes continues) des énergies (corrigées) P3M, pour le même système et les mêmes paramètres de la méthode P3M que dans la figure 2.3. L'erreur minimale due aux troncatures dans l'espace direct et réciproque est indiquée par la courbe traitillée rouge.

d'être tabulée [22]. Des tests ont montré que la précision des forces reste quasiment inchangée si l'on utilise (2.21) en lieu et place de la vraie fonction optimale (2.12) pour les forces [26, 22]. On peut ainsi *éviter de tabuler la fonction de Green, ce qui apporte comme avantages non seulement un léger gain de vitesse, un gain de mémoire si la grille est grande et une plus grande simplicité du code, mais permet surtout d'éviter d'avoir à recalculer la table si la cellule élémentaire change de volume (comme c'est le cas par exemple dans les simulations à pression constante).*

### 2.3.2 Article [25] : équivalence SPME/P3M

Les méthodes Particle Mesh Ewald (PME) [51] et Smooth Particle Mesh Ewald (SPME) [67] sont toutes deux inspirées de la méthode P<sup>3</sup>M, dans le sens qu'elles fonctionnent également en calculant les contributions réciproques de la formule d'Ewald à l'aide de transformées de Fourier rapides. La méthode PME obtient les forces par interpolation [via la formule (2.14)] du champ électrique calculé sur la grille, tandis que la méthode SPME obtient les forces comme dans la méthode P3M-AD en utilisant les dérivées analytiques de la fonction d'assignation de charge [éq. (2.15)]. La méthode SPME est actuellement la plus employée dans le domaine des simulations atomistiques en physico-chimie et en biophysique. Elle est intégrée en particulier dans des programmes de simulation de Dynamique Moléculaire très utilisés comme AMBER, GROMACS, DL\_POLY et NAMD.

*Le point central de l'article [25] est d'établir le lien mathématique précis entre la méthode P<sup>3</sup>M et les méthodes (S)PME. Ce lien, outre le fait qu'il clarifie la littérature, permet d'obtenir un estimateur d'erreur pour les méthodes (S)PME. Il peut servir également à convertir un algorithme SPME en un algorithme P<sup>3</sup>M pour bénéficier de l'optimisation de la fonction de Green.*

Les méthodes (S)PME et P<sup>3</sup>M diffèrent surtout par le point de vue adopté pour leur obtention et dans des détails, plutôt que par de vraies différences fondamentales. Une première différence de point de vue est le lien avec la méthode d'Ewald : ce lien est à la base des méthodes (S)PME, tandis qu'il n'est pas exprimé explicitement dans le livre de référence de Hockney et Eastwood [88]

sur la méthode P<sup>3</sup>M. La décomposition de l'énergie, et par suite des forces, en une partie due à des interactions à courte portée (calculées dans l'espace direct) et une partie due à des interactions à longue portée (calculée dans l'espace réciproque) est réalisée en effet dans la méthode P<sup>3</sup>M originale de manière légèrement différente que dans la méthode d'Ewald, via une décomposition plus symétrique et basée sur une fonction d'écran qui n'est pas forcément une gaussienne. Comme montré par Luty et al. [114], la décomposition introduite par Hockney et Eastwood est en fait équivalente à celle de la méthode d'Ewald si la fonction d'écran utilisée est une gaussienne.<sup>4</sup>

Une seconde différence de point de vue apparaît lors de la discrétisation du système sur la grille. La discrétisation est effectuée dans la méthode (S)PME en approximant les exponentielles  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$  du facteur de structure (2.1) par une interpolation à partir des valeurs de l'exponentielle sur des points voisins de la grille. L'interpolation d'une fonction à partir de ses valeurs  $f(mh)$  sur une grille unidimensionnelle de pas  $h$  peut s'écrire comme

$$f(x) \approx \sum_{m=-\infty}^{\infty} W(x - mh)f(mh) \quad (2.22)$$

où la fonction de poids  $W(x)$ , qui est non nulle sur une distance de quelques pas  $h$  au plus, doit satisfaire la condition de normalisation  $\sum_{m \in \mathbb{Z}} W(x - mh) = 1 \forall x$  [comparer avec la formule d'interpolation (2.14)]. En utilisant (2.22) pour approximer les exponentielles dans le facteur de structure, on trouve (voir [25] ou [121])

$$\hat{\rho}(\mathbf{k}) = \text{FT}[\rho](\mathbf{k}) \approx \text{FFT}[\rho_M](\mathbf{k}). \quad (2.23)$$

où la densité de charge  $\rho_M$  sur la grille est définie par les eqs. (2.6)-(2.7) dans lesquelles la fonction d'assignation de charge est donnée par le poids  $W$  de l'interpolation. Dans la méthode PME, le poids  $W$  correspond à une interpolation de Lagrange. Cette approche établit un lien direct entre interpolation des exponentielles et assignation des charges sur la grille via la fonction  $W$ . En insérant l'approximation (2.23) dans (2.9)-(2.11) (sans optimiser la fonction de Green qui reste donnée dans la méthode PME par son expression<sup>5</sup> pour un système continu), on obtient les formules donnant les diverses grandeurs d'intérêt (potentiel, champ électrique, énergie et forces) dans la méthode PME. Des tests numériques montrent toutefois que l'approximation de Lagrange (2.23) pour le facteur de structure est peu précise, rendant la méthode PME beaucoup moins précise que la méthode P<sup>3</sup>M [114].

La méthode SPME utilise une interpolation plus précise par splines exponentielles d'Euler [67, 56]

$$e^{ikx} \approx b(k) \sum_{m \in \mathbb{Z}} M^{(P)}(x - mh)e^{ikmh} \quad (2.24)$$

où  $b(k) = \exp(ikPh) \left[ \sum_{m=0}^{P-1} M^{(P)}(mh) \exp(ikmh) \right]^{-1}$  et  $M^{(P)}$  est une B-spline cardinale d'ordre  $P$  (voir Fig. 2.1). **L'approximation (2.24) n'est pas de la forme (2.22)** (à cause de la présence du facteur  $b(k)$  qui dépend du vecteur d'onde  $k$ ) et le lien entre interpolation des exponentielles et assignation des charges sur la grille est par conséquent maintenant moins direct que dans la méthode PME. L'emploi de l'approximation (2.24) conduit à assigner les charges sur la grille en utilisant les splines  $M^{(P)}$  comme fonction d'assignement des charges.<sup>6</sup>, c'est-à-dire exactement de la même manière (à une translation irrelevante près) que dans la méthode P<sup>3</sup>M. L'approximation (2.24) conduit à la relation [25]

$$\hat{\rho}(\mathbf{k}) \approx b(\mathbf{k}) \text{FFT}[\rho_M](\mathbf{k}) \quad (2.25)$$

4. Ce lien étroit entre la méthode d'Ewald et la méthode P<sup>3</sup>M n'est pas mentionné dans le livre [88]. La méthode d'Ewald n'y est en fait mentionnée qu'une seule fois, à la page 457 dans un chapitre d'applications!

5.  $\hat{G}_{\text{PME}}(\mathbf{k}) = \hat{G}(\mathbf{k}) = (4\pi/k^2) \exp(-k^2/(4\alpha^2))$ .

6. Cette fonction satisfait la condition de "conservation de la charge"  $\sum_{m \in \mathbb{Z}} M^{(P)}(x - m) = 1 \forall x$ , comme prouvé dans l'appendice C de la réf. [67].

d'où l'on obtient, après insertion dans (2.11), l'expression suivante pour le calcul de l'énergie :

$$E_{\text{SPME}}^{(k)} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \in \tilde{\mathbb{M}}} \underbrace{\hat{G}(\mathbf{k})|b(\mathbf{k})|^2}_{\hat{G}_{\text{SPME}}(\mathbf{k})} |\text{FFT}[\rho_{\text{M}}](\mathbf{k})|^2. \quad (2.26)$$

La présence du facteur  $b(k)$  dans l'interpolation (2.24) revient ainsi à utiliser dans la méthode SPME une fonction de Green sur la grille

$$\hat{G}_{\text{SPME}}(\mathbf{k}) = \hat{G}(\mathbf{k})|b(\mathbf{k})|^2 = \hat{G}(\mathbf{k}) \frac{1}{[\sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \hat{U}(\mathbf{k}_m)]^2} \quad (2.27)$$

qui diffère de la fonction de Green  $\hat{G}(\mathbf{k})$  du système continu (voir [25] pour la seconde égalité de (2.27)). On peut voir que la fonction de Green dans la méthode SPME est très semblable à la fonction de Green optimale (2.21) pour calculer l'énergie. Les méthodes SPME et P<sup>3</sup>M prennent un point de vue différent pour discrétiser le problème sur la grille, mais les formules utilisées dans la méthode SPME peuvent être vues finalement comme un cas particulier des formules P<sup>3</sup>M où la fonction de Green sur la grille n'est pas optimisée (au sens des moindres carrés par rapport à la solution exacte du problème continu), mais où elle est héritée de l'approximation (2.24) par splines exponentielles d'Euler.

Comme le point de vue adopté dans la méthode P<sup>3</sup>M est plus général que celui des méthodes (S)PME, sans être plus compliqué, et que la méthode P<sup>3</sup>M est assurée de fournir une précision égale ou supérieure à celle des méthodes (S)PME grâce à l'optimisation de la fonction de Green sur la grille, cette méthode est préférable par rapport aux méthodes (S)PME. Les tests faits dans l'article [25] montrent que l'emploi de la fonction de Green (2.21) optimisée pour l'énergie au lieu de la fonction  $\hat{G}_{\text{SPME}}(\mathbf{k})$  n'augmente que légèrement la précision des résultats. D'un point de vue pragmatique, la méthode SPME fonctionne donc presque aussi bien que la méthode P<sup>3</sup>M, du moins dans le cas simple de l'emploi d'une seule grille (en cas d'entrelacement de grilles, la méthode P<sup>3</sup>M est nettement plus précise que la variante staggered-SPME [47, 129]).

L'élucidation du lien entre les méthodes (S)PME et P<sup>3</sup>M clarifie la littérature et apporte comme corollaires utiles :

- un estimateur d'erreur simple pour la méthode SPME, qui en était dépourvue jusqu'à récemment [25]. Cet estimateur fonctionne très bien, comme illustré à la Fig. 2.5 et peut-être utilisé par les nombreux codes employant la méthode SPME pour automatiser la recherche d'un jeu optimal de paramètres (taille de la grille, ordre  $P$  des splines d'interpolation, paramètre d'Ewald, cutoff  $r_{\text{max}}$ ) assurant une précision donnée pour un temps de calcul minimal.
- la possibilité de convertir facilement un algorithme SPME en un algorithme P<sup>3</sup>M pour bénéficier de l'optimisation de la fonction de Green. Cette conversion a été implémentée par F. Weik dans la version 4.6 (janvier 2013) du programme de simulation open-source GROMACS [87].

La figure 2.6, également tirée de l'article [25], montre dans quelle mesure l'estimateur d'erreur, qui néglige les corrélations entre les charges, est capable de prédire la précision quadratique moyenne des forces dans des simulations de systèmes réels tels qu'un sel fondu ou de l'eau liquide. On peut voir sur cette figure que, malgré les déviations dues aux corrélations, l'estimateur d'erreur peut être utilisé pour obtenir des bonnes valeurs pour les différents paramètres de la méthode.

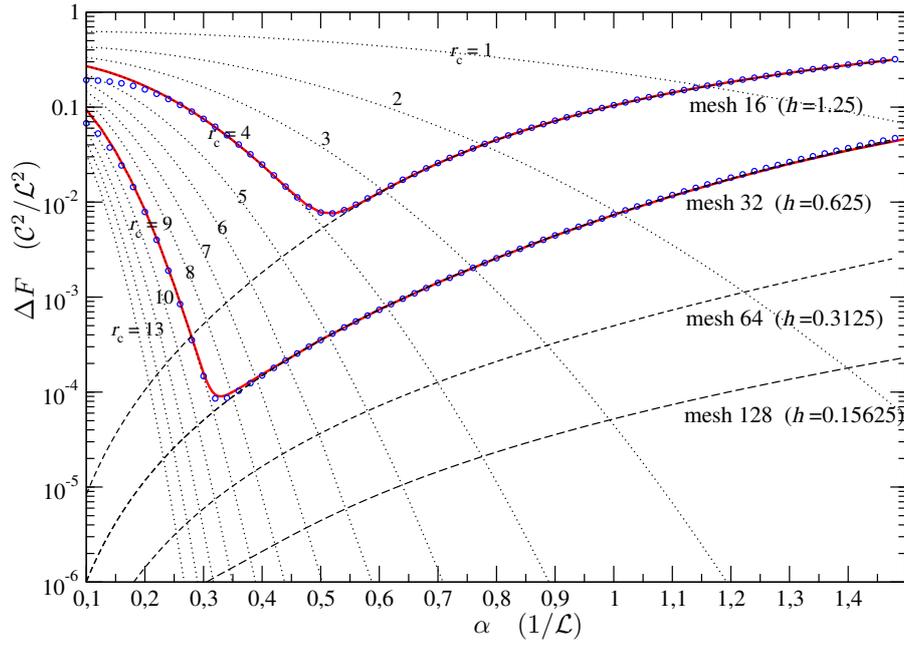


FIGURE 2.5 – (reproduite de l'article [25]) Estimateur d'erreur pour la méthode SPME : comparaison entre les erreurs prédites (lignes) et les erreurs mesurées (cercles) de la méthode SPME en fonction du paramètre d'Ewald  $\alpha$ . The system has a uniform density equal to 0.1 charged particles per  $\mathcal{L}^3$  (800 particles in box  $L = 20$ ). Dotted lines are the estimated errors for the direct part of the Ewald summation, for real-space cutoffs ( $r_c$ ) varying from 2 to 13 (in units of  $\mathcal{L}$ ). Dashed lines are the error estimate for the reciprocal-space part of the SPME method with self-forces subtracted. The B-spline interpolation order is set to 4, and various mesh sizes are considered :  $16^3$ ,  $32^3$ ,  $64^3$  and  $128^3$ . Red lines show the estimate for the total error for two choices of parameters : mesh size  $16^3$  with  $r_c = 4$  and mesh size  $32^3$  with  $r_c = 9$ . Actual measured errors for these two sets of parameters are shown as circles.

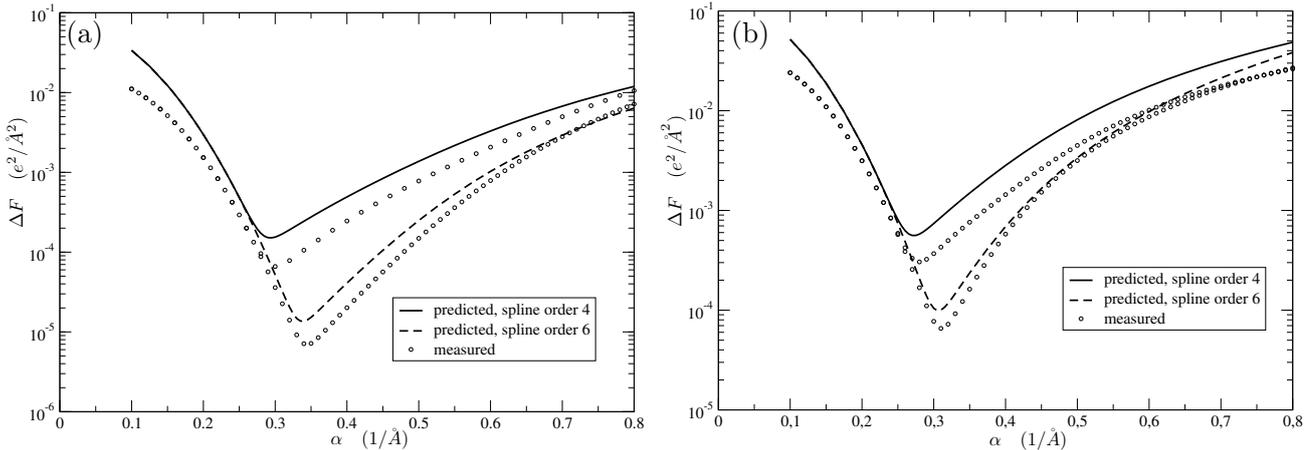


FIGURE 2.6 – (reproduite de l'article [25]) Predicted (solid and dashed lines) and measured (circles) rms accuracy of Coulombic forces as function of  $\alpha$  in a simulation box containing : (a) 256  $\text{Na}^+$  and 256  $\text{Cl}^-$  ions in a liquid state (temperature  $T = 1078$  K, box size  $L = 25.557$  Å); (b) 216 SPC water molecules (room temperature, box of size  $L = 18.6206$  Å). The parameters for the SPME method are : real-space cutoff  $r_c = 9$  Å, mesh size  $M = 16$ , and two values are considered for the B-spline interpolation order :  $P = 4$  and  $P = 6$ .

### 2.3.3 Article [24] : suppression des self-forces

Les forces sont obtenues dans les méthodes P3M-AD et SPME en dérivant analytiquement l'énergie du système discrétisé sur la grille [eq. (2.15)]. Cette approche fournit des forces assez précises et a l'avantage de nécessiter moins de calculs que les approches P3M-FD et P3M- $ik$  mais a pour désavantage que les forces obtenues n'obéissent pas exactement à la 3<sup>e</sup> loi de Newton.<sup>7</sup>

Nous avons vu dans la section 2.3.1 que l'énergie de Madelung des particules n'est qu'approximativement reproduite par le calcul sur la grille. Il est clair en effet que l'énergie de Madelung d'une particule dépend de sa position par rapport à une cellule de la grille. Le gradient de cette énergie approximative donne naissance à une self-force dans les méthodes P3M-AD et SPME : chaque particule ressent une force qui dépend de sa position relative par rapport à une maille de la grille. Je montre dans l'article [24] que ces self-forces peuvent être prédites analytiquement par une formule relativement simple. Cette formule permet d'éliminer facilement ces self-forces en les soustrayant à la fin du calcul. Les tests numériques de l'article [24] montrent que l'augmentation de précision apportée par cette amélioration est modeste : entre 0 et 30%. En soustrayant les self-forces, le degré de non conservation de la quantité de mouvement est diminué dans les méthodes particule-grille avec dérivée analytique. Un autre avantage d'éliminer les self-forces est que l'estimateur d'erreur de la méthode P3M-AD (et SPME) peut être calculé bien plus rapidement quand la contribution due aux fluctuations des self-forces est absente.

### 2.3.4 Articles [45, 44] : méthode P<sup>3</sup>M pour interactions dipolaires

Généraliser la méthode P<sup>3</sup>M pour calculer rapidement des interactions dipolaires est utile pour simuler des systèmes tels que des ferrofluides (suspension de particules colloïdales portant un moment dipolaire magnétique permanent) [89], ou des systèmes atomiques ou moléculaire avec un champ de forces électrostatiques contenant comme source non seulement des charges ponctuelles mais également des dipôles ponctuels, qui peuvent être permanents ou induits par polarisabilité. Introduire dans le champ de force des moments au-delà du monopôle permet naturellement d'améliorer la précision avec laquelle l'interaction électrostatique entre deux molécules peut être représentée.

Comme montré dans les articles [45, 44], la méthode P<sup>3</sup>M se généralise au cas des interactions dipolaires (et des interaction charge-dipôle), mais l'algorithme devient naturellement plus compliqué car les termes de source sont maintenant des grandeurs vectorielles et non plus scalaires. La formule d'Ewald pour les interactions dipolaires s'obtient formellement de celle pour les charges [eq. (1.21)] par la substitution  $q_i \rightarrow (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \nabla_i)$  où  $\boldsymbol{\mu}_i$  est le moment dipolaire de la  $i$ -ème particule [75]. Les gradients supplémentaires qui apparaissent par rapport au cas de charges ponctuelles peuvent être calculés soit dans l'espace de Fourier (multiplication par  $i\mathbf{k}$ , méthode P3M- $ik$  dipolaire), soit dans l'espace réel en appliquant le gradient sur la fonction  $W^{(P)}$  d'assignation de charges (méthode P3M-AD dipolaire correspondant à une généralisation de (2.15)). Dans un système dans lequel seuls des dipôles sont présents (pas de monopôle), la méthode P3M- $ik$  requiert au total 9 transformées de Fourier rapides tridimensionnelles en comparaison des 4 FFTs requises pour calculer les interactions entre monopôles par la méthode P3M- $ik$  (seules 2 FFTs sont en revanche nécessaires dans le cas de la méthode P3M-AD dipolaire) [44].

L'algorithme P3M pour interactions dipolaires, que j'ai écrit en collaboration avec J. J. Cerdà, est disponible dans le programme de Dynamique moléculaire ESPResSo [113]. Il dispose d'estimateurs d'erreur pour les énergies, les forces et les moments de force [45, 44]. La figure 2.7 montre que la méthode P<sup>3</sup>M dipolaire apporte un gain de vitesse par rapport à la méthode d'Ewald dipolaire dès que le nombre de particules est plus grand qu'environ 300, ce gain devenant rapidement très important lorsque le nombre de particules augmente (gain d'un facteur 10 pour un système contenant environ 15'000 dipôles).

---

7. La conservation de la quantité de mouvement dans les méthodes particule-grille est discutée dans le livre [88], §5.3.3.

L'algorithme P3M pour interactions dipolaires intégré à ESPResSo a été utilisé en particulier pour réaliser des simulations de Dynamique Moléculaire de ferrofluides [46].

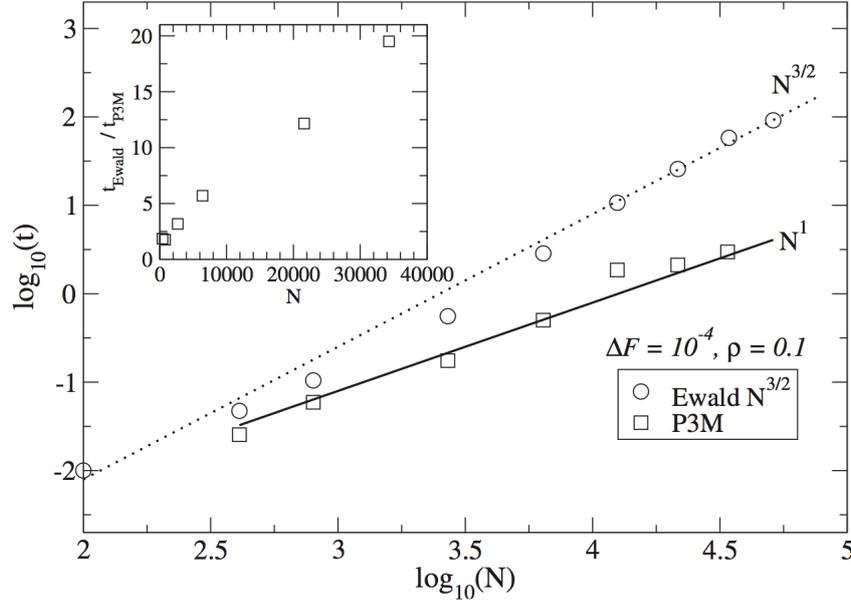


FIGURE 2.7 – (reproduite de l'article [45]) Time  $t$  (in seconds) required to compute dipolar forces and torques as a function of the number  $N$  of particles in the system, for the dipolar-Ewald method (circles) and for the new dipolar P<sup>3</sup>M method (squares). In both cases, their respective parameters have been tuned to give maximum speed at fixed force accuracy  $\Delta F = 10^{-4}$ . The density of particles is  $\rho = N/V = 0.1$ . Lines of slopes 1 and 3/2 are drawn to guide the eye. The inset shows the relative speed of the dipolar-P<sup>3</sup>M method compared to the dipolar Ewald method as a function of  $N$ .

### 2.3.5 Article [23] : Systèmes périodiques chargés en dimension 2D+h

Pour simuler des systèmes qui sont invariants par translation dans un plan, il est utile d'introduire des conditions aux bords périodiques partielles où seulement 2 directions sont périodiques. Dans la direction orthogonale au plan, le système est non périodique et est supposé avoir une extension finie  $h$  (géométrie 2D+h). Cette géométrie apparaît dans de nombreuses situations. Des conditions aux bords périodiques en 2 dimensions sont utiles pour étudier en particulier les phénomènes de surface et d'interfaces (supposées de courbure nulle ou négligeable).

La revue [121] expose différentes méthodes permettant de calculer les interactions coulombiennes dans un système périodique en géométrie 2D+h. La périodicité réduite rend le problème plus difficile que celui avec périodicité en 3D. La complexité de la méthode MMM2D varie par exemple comme  $N^{5/3}$  avec le nombre  $N$  de particules [20].

Yeh et Berkowitz [195] ont proposé une méthode simple et efficace pour simuler un système périodique en 2 dimensions, qui consiste à introduire une zone de vide dans la boîte de simulation, dans la direction non-périodique, et à calculer les interactions via des sommes d'Ewald en 3D.<sup>8</sup> Cette approche fonctionne si la zone de vide est suffisamment grande (pour que les interactions non voulues entre les copies périodiques artificielles du système dans la direction initialement non périodique soient négligeables) et si l'ordre de sommation dans la méthode d'Ewald 3D n'est pas l'ordre sphérique habituel mais celui d'une sommation par couches successives (conduisant au terme de surface (1.38) au lieu de terme habituel (1.37)) [195, 194]. Cette approche est efficace car sa complexité augmente par exemple comme  $N \ln N$  si les sommes d'Ewald sont calculées avec

8. Cette approche avait déjà été utilisée précédemment par Shelley et Patey [160] et Spohr [173] mais sans que ces auteurs n'utilisent le bon ordre de sommation dans les sommes d'Ewald.

la méthode P<sup>3</sup>M. Cette approche ne permet de revanche de traiter que les cas où les constantes diélectriques  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  des milieux continus situés de part et d'autre du système d'épaisseur  $h$  sont soit  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1$  (système dans le vide), soit  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \infty$  (système confiné entre deux plaques métalliques), à moins d'introduire un calcul explicite des charges induites aux interfaces [186].

Dans certains cas, on peut être amené à utiliser une boîte de simulation contenant une **charge totale non nulle**, soit parce que l'on souhaite traiter implicitement l'effet de contre-ions, soit parce que le système étudié est réellement chargé (absence d'effet dû à des contre-ions). Une telle situation apparaît par exemple dans le cas où le système est constitué d'un ion de charge  $q$  au voisinage d'une interface plane entre deux milieux qui sont globalement non chargés, et que l'on cherche à simuler ce système sans introduire de troncature dans les interactions électrostatiques (éq. de Poisson satisfaite en tout point du système). La cellule élémentaire porte une charge  $q$  dans cet exemple car aucun contre-ion n'est présent.<sup>9</sup> L'énergie d'un système en conditions aux bords périodiques en 2 dimensions peut s'écrire, en adoptant un ordre de sommation cylindrique pour les interactions,

$$E = \lim_{R \rightarrow \infty} E(R) \quad (2.28)$$

avec

$$E(R) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n_x, n_y \in \mathbb{Z} \\ (n_x L_x)^2 + (n_y L_y)^2 \leq R^2}} \sum'_{i, j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + n_x \mathbf{L}_x + n_y \mathbf{L}_y|}. \quad (2.29)$$

où  $\mathbf{L}_x = L_x \hat{\mathbf{e}}_x$ ,  $\mathbf{L}_y = L_y \hat{\mathbf{e}}_y$ , et le prime indique l'omission du terme  $i = j$  dans la cellule primitive  $n_x = n_y = 0$ . Pour un système avec une charge totale  $Q_{\text{tot}} = \sum_i q_i$  non nulle, il est clair que l'énergie (2.28) diverge. La somme d'Ewald analogue pour les forces est en revanche *convergente* et il n'est par conséquent pas nécessaire de régulariser les forces pour effectuer des simulations de Dynamique Moléculaire d'un système chargé en conditions aux bords périodiques en 2 dimensions.

Dans le cas d'une simulation avec une cellule élémentaire de charge globale  $Q_{\text{tot}}$  non nulle, on sait d'une part que les forces dérivant de (2.29) sont bien définies dans la limite  $R \rightarrow \infty$ , et d'autre part que l'approche de Yeh et Berkowitz permet d'utiliser la méthode d'Ewald avec périodicité dans les 3 dimensions, qui est convergente<sup>10</sup> même lorsque  $Q_{\text{tot}} \neq 0$ , pour simuler un système dans la géométrie 2D+h.

*Dans le cas d'un système chargé avec périodicité bidimensionnelle et  $Q_{\text{tot}} \neq 0$ , l'emploi naïf de l'approche de Yeh et Berkowitz (formule d'Ewald 3D standard avec une zone de vide suffisamment grande dans la direction non périodique) conduit à des forces erronées (voir Fig. 2.8).*

Cette approche naïve ne fonctionne pas à cause de la présence de contributions dues au potentiel créé par le fond uniforme neutralisant implicitement présent dans la formule d'Ewald tridimensionnelle lorsque  $Q_{\text{tot}} \neq 0$  alors qu'un tel potentiel n'intervient pas dans le problème initial avec périodicité à 2 dimensions.

Mon article [23] montre que l'approche de Yeh et Berkowitz peut être utilisée pour calculer les forces et énergies dans un système avec périodicité à 2 dimensions portant une charge totale non nulle si l'on applique une correction très simple à la méthode. La correction revient à remplacer

9. A cause des conditions aux bords périodiques, le système réellement simulé correspond en fait à une interface auprès de laquelle se trouve non pas un seul ion isolé, mais un réseau périodique bidimensionnel comprenant le ion de la cellule primitive et ses copies périodiques. Le système simulé tend naturellement vers le système réel dans la limite  $L_x, L_y \rightarrow \infty$ .

10. La formule d'Ewald avec périodicité en 3D converge même si la cellule élémentaire est chargée car la formule tient compte implicitement d'un fond uniforme neutralisant  $\rho_b = -Q_{\text{tot}}/V$ .

le terme de surface  $E^{(S=\text{plaque})}$  [eq. (1.38)] par

$$\tilde{E}^{(S)} = \frac{2\pi}{V_{\text{cell}}} \left( M_z^2 - Q_{\text{tot}} \sum_i q_i z_i^2 - Q_{\text{tot}}^2 \frac{L_z^2}{12} \right) \quad (2.30)$$

où  $M_z = \sum_i q_i z_i$  est la composante du moment dipolaire dans la direction non périodique. Le terme de surface corrigé  $\tilde{E}^{(S)}$  est indépendant d'une translation de toutes les particules d'une distance arbitraire  $a \in \mathbb{R}$  dans la direction non périodique  $z$ , comme il se doit. Ce terme se réduit aussi à l'expression connue (1.38) lorsque  $Q_{\text{tot}} = 0$ . La correction pour les forces est

$$-\nabla_i(\tilde{E}^{(S)}) = -q_i \frac{4\pi}{V_{\text{cell}}} (M_z - Q_{\text{tot}} z_i) \hat{\mathbf{e}}_z. \quad (2.31)$$

La figure 2.8 montre que les forces calculées en utilisant la correction (2.31) sont bien en accord, dans la zone de validité attendue, avec les forces obtenues par sommation directe. L'origine des termes correctifs (2.30) et (2.31) est expliquée en détails dans l'article [23]. Un terme similaire à (2.30) a été obtenu également par Mazars et al. [122] en 2001, qui ont étudié diverses méthodes pour simuler un système chargé en conditions aux bords périodiques à 2 dimensions.<sup>11</sup>

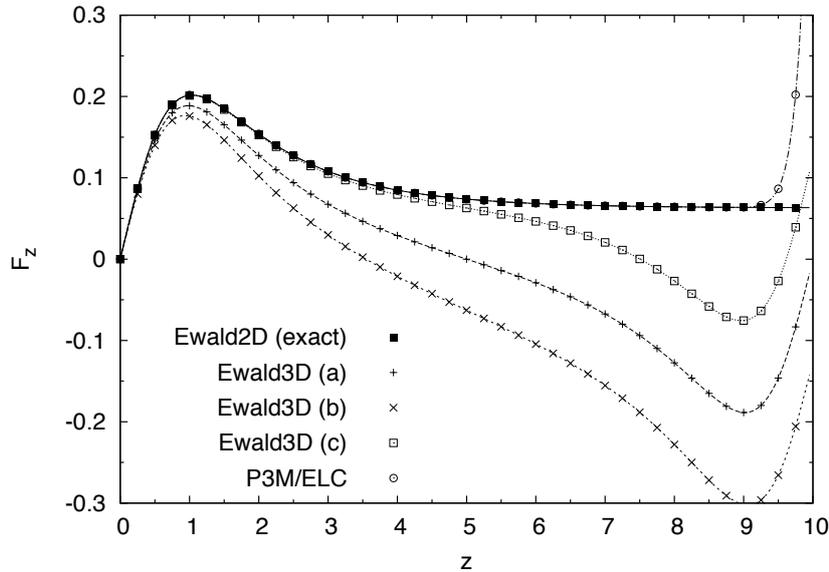


FIGURE 2.8 – (reproduite de l'article [23] avec adaptations) La force  $F_z$  entre deux charges unité de même signe séparée d'une distance relative  $(1, 1, z)$ , en fonction de  $z$ , calculée selon différentes méthodes. La boîte de simulation est cubique avec arêtes de longueur  $L = 10$ . La courbe Ewald2D correspond au résultat exact en conditions aux bords périodiques à deux dimensions. Les courbes Ewald3D sont calculées en utilisant (a) l'ordre de sommation sphérique; (b) un ordre de sommation par couches successives et (c) un ordre de sommation par couches successives avec correction du terme de surface selon (2.31). Ce même terme de surface corrigé est utilisé également dans la méthode P3M/ELC [17].

L'énergie obtenue par un calcul d'Ewald avec la correction (2.30) et une zone de vide suffisamment grande correspond en fait à une énergie régularisée selon la prescription

$$\tilde{E} = \lim_{R \rightarrow \infty} \left( E(R) - \frac{\pi Q_{\text{tot}}^2 R}{L_x L_y} \right) \quad (2.32)$$

11. J'ai découvert l'article [122] (publié dans une revue non indexée dans l'ISI Web of Science ni dans Scopus) en écrivant ce manuscrit d'HDR. Les formules (6) et (7) de la réf. [122] permettent d'obtenir l'énergie  $E^*$  d'un système régularisé par deux murs, énergie qui dépend de la distance  $h$  entre ces murs, et n'est donc pas entièrement identique à la correction (2.31) qui fournit l'énergie régularisée (2.32).

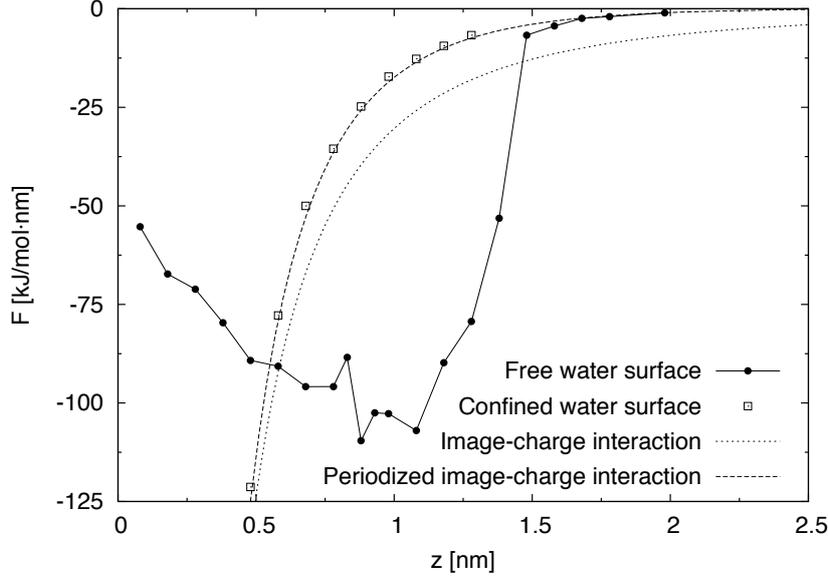


FIGURE 2.9 – (reproduite de l'article [23]) Mean force on a sodium ion at a distance  $d$  from a water surface, which is either free (black circles) or confined by a hydrophobic hard wall located 0.1 nm above the surface (white squares). The image-charge force predicted by macroscopic electrostatics for a dielectric interface located at  $z = -0.22$  Å is shown for two different choices of boundary conditions : zero-field at infinity (dotted line) and 2D-periodic boundary conditions (dashed line).

où le terme soustrait  $\frac{\pi Q_{\text{tot}}^2}{L_x L_y} R$  compense la divergence dans  $E(R)$  due aux contributions coulombiennes lointaines [23]. Le terme de régularisation ne dépend pas de la position des charges dans la boîte de simulation et il n'influence donc pas les forces, comme requis pour une simulation d'un système chargé en l'absence de contre-ions.<sup>12</sup> L'énergie régularisée (2.32) correspond, à une constante additive près, à l'énergie  $E^*$  du système dans lequel on a ajouté deux murs chargés, de charge surfacique  $\sigma = -Q_{\text{tot}}/(2L_x L_y)$  situés de part et d'autre de celui-ci et séparé d'une distance inter-murs  $h$ . Il est clair que ces murs n'exercent pas de forces sur les particules du système car le champ électrique créé par un mur uniformément chargé ne dépend pas de la distance au mur.<sup>13</sup>

La figure 2.9 montre que la formule (2.31) permet d'obtenir des forces qui capturent correctement les interactions électrostatiques à grande portée en prenant pour exemple une simulation d'un ion  $\text{Na}^+$  au voisinage d'une interface air/eau sans qu'aucun contre-ion ne soit introduit dans le système. A grande distance de l'interface, la force ressentie par le ion correspond à l'interaction avec la charge image, en accord avec l'électrostatique macroscopique. Remarquons que la mesure de cette force permet de déterminer l'emplacement exact de l'interface diélectrique par rapport à la surface moléculaire de l'eau.

12. Si des contre-ions sont présents, la distribution de charge moyenne associée à ces contre-ions (par exemple une densité uniforme répartie sur l'épaisseur  $h$  du système) crée un potentiel  $V_{\text{fond}}(z)$  ressenti par les charges. On peut tenir compte de l'effet de ce potentiel sur l'énergie (et les forces) en ajoutant simplement les contributions liées à ce potentiel à l'énergie régularisée  $\tilde{E}$ . Divers fonds neutralisant pour un système chargé en conditions aux bords périodiques à 2 dimensions sont considérés dans l'article [120].

13. La différence d'énergie  $\tilde{E} - E^*$  est égale à  $\pi Q_{\text{tot}}^2 h / (2L_x L_y)$ , qui est une constante si  $Q_{\text{tot}}$ ,  $L_x$  et  $L_y$  ne varient pas au cours de la simulation. L'avantage de régulariser les énergies via la prescription (2.32) plutôt que via une neutralisation par deux murs, est d'une part que les énergies régularisées  $\tilde{E}$  ne dépendent pas de la grandeur arbitraire  $h$ , et d'autre part qu'elles peuvent être utilisées directement pour calculer des différences d'énergie libre entre des systèmes portant des charges totales  $Q_{\text{tot}}$  différentes [23]. Il est ainsi possible de calculer l'énergie libre de solvation d'un ion à une distance  $d$  donnée d'une interface plane en utilisant (2.30) et la méthode de l'intégration thermodynamique dans laquelle la charge du ion varie entre 0 et  $q$ , similairement à la méthode employée dans le cas de systèmes périodiques dans les 3 dimensions [94].

# 3 | Réponse diélectrique d'un solvant polaire en volume et vers une interface

## 3.1 Introduction

Il est connu que la théorie de la réponse diélectrique d'un milieu matériel polarisable est subtile et difficile, notamment en raison de la longue portée du potentiel de Coulomb. La théorie doit capturer d'une part la renormalisation des interactions par la constante diélectrique du milieu et traiter d'autre part correctement des dépendances subtiles vis-à-vis de la forme de l'échantillon matériel considéré (et du milieu diélectrique environnant) qui subsistent dans certaines observables en limite thermodynamique. Le calcul de la constante diélectrique converge de plus lentement dans les simulations.

La théorie de la réponse diélectrique d'un fluide polaire classique est bien établie dans le volume d'un fluide homogène, où l'on peut calculer la permittivité diélectrique à l'aide de différentes méthodes dans le cadre de la réponse linéaire [116]. Nous rappelons dans la section 3.2 quelques résultats sur la permittivité en volume, en particulier la formule de Kirkwood-Fröhlich, qui fait intervenir des compensations non triviales d'effets dus à la longue portée du potentiel de Coulomb. Après avoir explicité le mécanisme sous-jacent à ces compensations, et montré qu'elles sont correctement prises en compte dans les simulations grâce au terme de surface (1.44), nous exposons brièvement quelques résultats de notre travail [27] portant sur l'influence d'une extension finie du dipôle moléculaire sur différentes propriétés d'un fluide polaire.

Dans la section 3.3, nous considérons le cas d'un fluide polaire au voisinage d'une interface, où l'on peut tenter de décrire la réponse diélectrique en terme d'un tenseur diélectrique local  $\epsilon(\mathbf{r})$ , pour lequel on peut obtenir une expression explicite grâce à la théorie de la réponse linéaire. Les résultats théoriques et numériques de mon article [28] y sont présentés brièvement.

## 3.2 Permittivité diélectrique d'un fluide polaire homogène

*Présentation basée sur des résultats publiés dans mon article [27] avec J.-P. Hansen*

Dans le cadre de la mécanique statistique classique, la constante diélectrique  $\epsilon$  d'une substance peut être calculée de différentes manières :

(a) **Formule de Kirkwood-Fröhlich (KF)**

$$(\epsilon - 1) \frac{E}{E_{cav}} = 4\pi\beta \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\langle (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_\alpha)^2 \rangle}{V} \quad (\text{échantillon ellipsoïdal}) \quad (3.1)$$

Cette formule, dont la preuve est rappelée dans l'appendice B, relie  $\epsilon$  aux fluctuations  $\langle (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_\alpha)^2 \rangle$  du moment dipolaire total  $\mathbf{M}$  d'un échantillon diélectrique de forme ellipsoïdale, fluctuations mesurées en l'absence de champ électrique appliqué et en projection

sur une direction principale  $\mathbf{e}_\alpha$ . L'échantillon, de volume  $V$  macroscopique, est supposé être entouré d'un milieu de constante diélectrique  $\epsilon'$ . Dans (3.1),  $\mathbf{E}$  est le champ électrique macroscopique présent dans l'échantillon lorsqu'il est polarisé par un champ électrique extérieur  $\mathbf{E}' = E' \mathbf{e}_\alpha$  colinéaire avec l'axe principal  $\mathbf{e}_\alpha$ , tandis que  $\mathbf{E}_{\text{cav}}$  est le champ de cavité, c'est-à-dire le champ qui régnerait dans une cavité de volume  $V$  creusée dans le milieu extérieur  $\epsilon'$  dans lequel règne, loin du volume  $V$ , le champ  $\mathbf{E}'$ . Ces champs dépendent de la forme de l'ellipsoïde (rapports  $a : b : c$  des demi-grand axes) et de la direction  $\mathbf{e}_\alpha$  du champ  $\mathbf{E}'$ . Le calcul de ces champs est un problème classique d'électrostatique macroscopique [177] dont la solution est rappelée dans l'appendice B. Dans le cas particulier d'un échantillon sphérique, la formule devient

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon' + 1)}{2\epsilon' + \epsilon} = \frac{4\pi\beta}{3} \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle}{V} \quad (\text{échantillon sphérique}) \quad (3.2)$$

où l'on a utilisé  $\langle M_\alpha^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{M}^2 \rangle$  par invariance sous les rotations (la limite thermodynamique  $V \rightarrow \infty$  est sous-entendue dans cette équation et les suivantes). L'appendice B donne également la formule de KF dans d'autres cas limites intéressants, comme la plaque infinie et le cylindre infini.

(b) **Règle de somme de Stillinger-Lovett**

Cette règle de somme (voir [119]) relie la constante diélectrique au second moment de la fonction de corrélation de charge  $S(r)$  :

$$\frac{1}{\epsilon} = 1 + \frac{2\pi\beta}{3} \int \mathbf{r}^2 S(r) d^3\mathbf{r}. \quad (3.3)$$

(c) **Fonction de corrélation moléculaire**

Dans un système composé de molécules portant toutes un moment dipolaire permanent d'intensité  $\mu$ , la fonction de corrélation de paire  $h(1, 2) = h(\mathbf{r}, \hat{\boldsymbol{\mu}}_1, \hat{\boldsymbol{\mu}}_2)$  entre deux molécules séparées d'une distance  $\mathbf{r}$  et d'orientations respectives  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_1$  et  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_2$  peut être développée sur les invariants rotationnels [81] :

$$h(1, 2) = h^{000}(r) + h^{110}(r)\Phi^{110}(1, 2) + h^{112}(r)\Phi^{112}(1, 2) + \dots \quad (3.4)$$

où

$$\Phi^{110}(1, 2) = \hat{\boldsymbol{\mu}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_2 \quad (3.5)$$

$$\Phi^{112}(1, 2) = 3(\hat{\boldsymbol{\mu}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\hat{\boldsymbol{\mu}}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}) - \hat{\boldsymbol{\mu}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_2. \quad (3.6)$$

Les projections  $h^{110}(r)$  et  $h^{112}(r)$  sont liées à la constante diélectrique du système via les 3 relations<sup>1</sup> [133, 144] :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r^3 h^{112}(r) = \frac{(\epsilon - 1)^2}{\epsilon} \frac{1}{4\pi\rho y}, \quad y = 4\pi\beta\rho\mu^2/9 \quad (3.7)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} h_{\epsilon'}^{110}(r) = \frac{2}{V} \frac{(\epsilon - 1)^2}{3\rho y \epsilon} \frac{\epsilon' - \epsilon}{2\epsilon' + \epsilon} \quad (\text{échantillon sphérique}) \quad (3.8)$$

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon' + 1)}{2\epsilon' + \epsilon} = 3y \left( 1 + \frac{\rho}{3} \int_V h_{\epsilon'}^{110}(r) d^3\mathbf{r} \right) \quad (\text{échantillon sphérique}) \quad (3.9)$$

(d) **Simulations en champ appliqué**

Calcul de  $\epsilon$  via le rapport entre la polarisation induite et le champ macroscopique dans une simulation en champ appliqué.

---

1. Les formules asymptotiques (3.7) et (3.8) sont également valables dans le cas d'un système soumis à des conditions aux bords périodiques si l'on remplace  $V$  par  $V_{\text{cell}}$ , comme démontré théoriquement par Caillol [40].

Les formules précédentes font apparaître quelques points subtils. La formule de KF met en évidence le fait que les fluctuations de moment dipolaire dépendent de la forme  $S$  de l'échantillon considéré de la constante diélectrique  $\epsilon'$  du milieu extérieur entourant l'échantillon. Comme  $\epsilon$  est une grandeur intrinsèque à la substance considérée, on en déduit que :

*Les dépendances du rapport  $E/E_{\text{cav}}$  et des fluctuations  $\langle (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_\alpha)^2 \rangle$  vis-à-vis des paramètres  $S$ ,  $\epsilon'$  et  $\mathbf{e}_\alpha$  doivent se compenser exactement dans la formule de Kirkwood-Fröhlich (3.1).*

Si cette compensation n'avait pas lieu, il y aurait contradiction entre la mécanique statistique et l'électrostatique macroscopique. Pour des preuves mathématiques de cette compensation, voir [133, 144, 2]. Cette compensation doit également avoir lieu dans les simulations si la longue portée des interactions coulombiennes est traitée correctement. Remarquons que la géométrie d'un système diélectrique simulé n'est habituellement pas un volume  $V$  de  $\mathbb{R}^3$ , mais une boîte de simulation de volume  $V_{\text{cell}}$  en conditions aux bords périodiques, dans laquelle on tient compte de la longue portée des interactions soit par des sommes d'Ewald, soit par la méthode du champ de réaction [31, 96].

*On s'attend à ce que la formule de KF peut s'appliquer aux simulations en conditions aux bords périodiques si l'on remplace  $V$  par  $V_{\text{cell}}$ , et si le calcul des forces coulombiennes est mené en accord avec la condition au bord macroscopique (§1.4).*

En effet, par définition du potentiel électrostatique dans la méthode d'Ewald avec condition au bord macroscopique  $(S, \epsilon')$ , la densité volumique de fluctuations  $\langle M_\alpha^2 \rangle / V_{\text{cell}}$  observée dans la boîte est une mesure de la densité de fluctuations  $\langle M_\alpha^2 \rangle / V$  associée à l'échantillon macroscopique de volume  $V$ , tout comme on a la relation  $U/V_{\text{cell}} \approx U/V$  pour la densité volumique d'énergie (cf. note 1 p. 36). Le fait que la formule de KF (avec  $V \rightarrow V_{\text{cell}}$ ) appliquée à une simulation en conditions aux bords périodiques fournit bien des valeurs cohérentes pour la constante diélectrique, indépendante de  $\epsilon'$  et de la méthode choisie (champ de réaction ou méthode d'Ewald) a été démontré numériquement par Neumann, Steinhauser et Pawley [130, 131].

Concernant les résultats (3.7)-(3.9) sur les corrélations, remarquons que le terme  $h^{112}(r)\Phi^{112}(r)$ , qui a la même dépendance angulaire que le potentiel dipolaire, décroît en  $1/r^3$  comme ce potentiel, mais avec un facteur d'écran qui n'est pas donné simplement par la constante diélectrique  $\epsilon$  (voir l'interprétation physique de ce facteur d'écran proposée dans l'article [27]).

A grande distance, la projection  $h^{110}(r)$  ne tend pas vers 0 mais vers une constante d'ordre  $1/V$  (ou  $1/V_{\text{cell}}$  en conditions aux bords périodiques), constante qui ne disparaît qu'en limite thermodynamique. Cette projection est sensible à la condition au bord macroscopique. La projection  $h^{110}(r)$  apparaît également dans la relation (3.9), qui correspond en fait à une réécriture de la formule de KF (3.2) où les fluctuations de moment dipolaire sont réexprimées en terme d'une intégrale sur cette projection. *Il est aisé de vérifier que la constante (3.8) d'ordre  $1/V$  dans cette projection apporte une contribution finie à l'intégrale, qui est précisément la contribution nécessaire pour que la relation (3.9) prédise une constante diélectrique indépendante de  $\epsilon'$  [27].*

**Dans l'article [27]**, j'ai étudié la force et les limites du modèle d'un dipôle ponctuel pour un fluide polaire de molécules sphériques (diamètre  $\sigma$ ) en considérant le cas, physiquement plus relevant, de dipôles étendus formés par deux charges  $\pm q$  séparées d'une distance  $d$  (moment dipolaire  $\mu = qd$ ). En s'appuyant sur les résultats de nombreuses simulations de Dynamique Moléculaire d'un fluide dipolaire à haute densité, j'ai montré dans l'article [27] que :

1. En ce qui concerne les facteurs de structure, la constante diélectrique  $\epsilon$ , des grandeurs thermodynamiques (pression, énergie interne) et dynamiques (constante de diffusion, temps de relaxation), le modèle de dipôle ponctuel est en accord avec celui des dipôles étendus jusqu'à une extension  $d/\sigma \simeq 0,3$ .

Pour  $d/\sigma > 0,3$ , la constante diélectrique dépend de manière non triviale de  $d/\sigma$ .

Pour  $d/\sigma > 0,6$ , une transition apparaît vers une phase d'un cristal liquide (phase colonnaire hexagonale, voir Fig. 3.2). Cette transition apparaît à une valeur du moment dipolaire bien moindre que celle nécessaire dans le modèle du dipôle ponctuel pour observer une transition similaire (voir [190, 189]).

2. L'efficacité des différentes routes (points (a)-(d) ci-dessus) pour calculer la constante diélectrique sont testées et comparées. Il est satisfaisant de voir que les différentes méthodes prédisent toutes des valeurs cohérentes pour la constante diélectrique, et que les résultats subtils (3.7) et (3.8) sur le comportement asymptotiques des fonctions de corrélations sont bien pris en compte dans les simulations (voir Fig. 3.1).
3. Une explication est donnée pour la convergence très lente de la constante diélectrique dans les simulations.<sup>2</sup> Une analyse des erreurs montre que la constante diélectrique déduite de la formule de KF converge plus rapidement si l'on emploie des conditions aux bords métallique ( $\epsilon' = \infty$ ). La condition aux bords  $\epsilon' = \epsilon$  présente en revanche l'intérêt d'éviter l'apparition de la constante (3.8) dans la fonction de corrélation, le système simulé présentant ainsi une structure plus proche de celle d'un système infini.

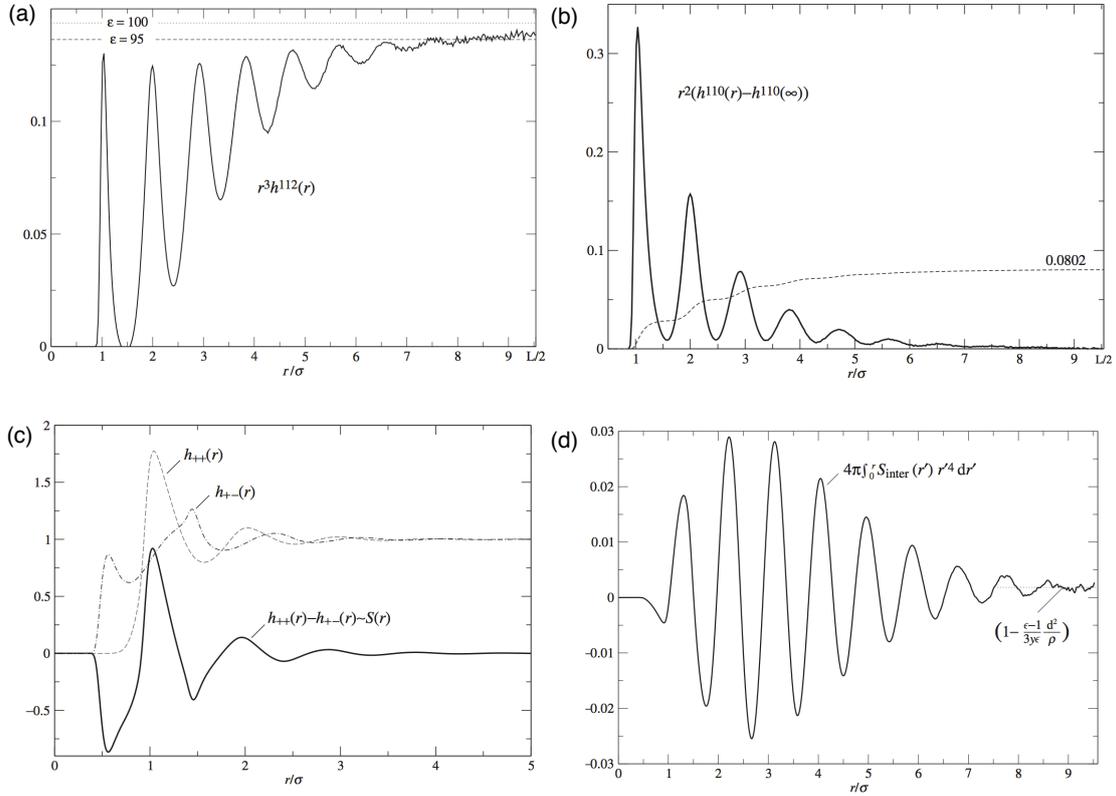


FIGURE 3.1 – (reproduite avec adaptations de l'article [28]) Fonctions de corrélations d'un système de 5555 molécules sphériques (diamètre  $\sigma$ ) dipolaires (densité réduite  $\rho^* = 0.82$ , température réduite  $T^* = 1.15$ , moment dipolaire réduit  $\mu^* = 1.82$ , élongation réduite du dipôle  $d^* = 0.5$ ). La longueur d'écran diélectrique  $\ell_\epsilon \simeq 8\sigma$  au-delà de laquelle le fluide dipolaire réagit comme un milieu continu est clairement visible sur ces fonctions. (a) projection  $r^3 h^{112}(r)$ ; (b) projection  $r^2(h^{110}(r) - h^{110}(r = \infty))$  et son intégrale (ligne pointillée); (c) fonctions de corrélations site-site; (d) intégration du second moment de la fonction de corrélation de charge  $S(r)$ .

2. Signalons que des techniques numériques avancées pour accélérer la rapidité de convergence de la constante diélectrique ont été testées [85], mais il apparaît qu'appliquer la formule de Kirkwood-Fröhlich reste la méthode la plus simple et efficace sauf cas exceptionnels.

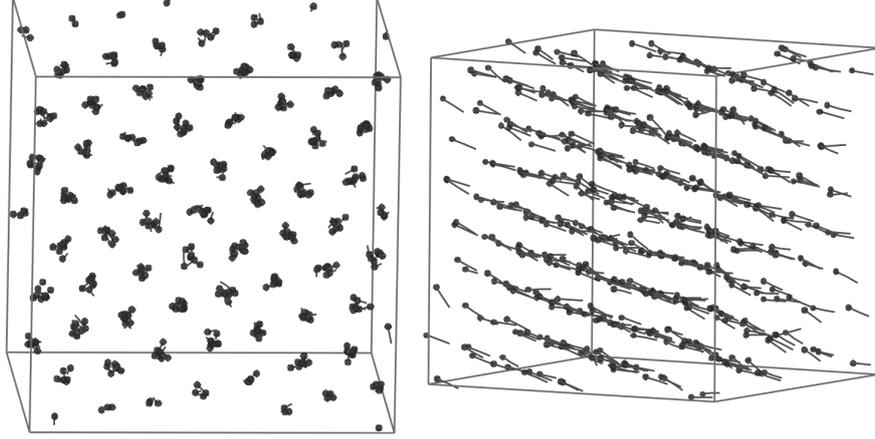


FIGURE 3.2 – (reproduite de l'article [28]) Image de la boîte de simulation d'un fluide de Stockmayer dans une phase colonnaire hexagonale. Les dipôle sont représentés par une ligne joignant la charge négative (représentée par une petite boule) à la charge positive.

Nous avons considéré jusqu'à présent des champs uniformes et statiques. La fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  dépendant de la fréquence peut être calculée par une généralisation de la formule de Kirkwood-Fröhlich à des champs oscillants. Cette généralisation [131],

$$\frac{(\epsilon(\omega) - 1)(2\epsilon' + 1)}{2\epsilon' + \epsilon(\omega)} = \frac{4\pi\beta}{3} \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle}{V} (1 + i\omega \mathcal{L}_{i\omega}[\Phi]) \quad (3.10)$$

où

$$\mathcal{L}_{i\omega}[\Phi] = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} [\Phi(t)] \quad (3.11)$$

est la transformée de Fourier-Laplace de  $\Phi(t) = \langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle / \langle \mathbf{M}^2 \rangle$ , fait apparaître exactement la même dépendance vis-à-vis de la condition au bord macroscopique que la formule de KF statique. Voir [141, 37, 156] pour des calculs de  $\epsilon(\omega)$  dans divers solvants.

### 3.3 Permittivité diélectrique au voisinage d'une interface

*Présentation basée sur des résultats publiés dans mon article [28] avec J.-P. Hansen.*

Tandis que la relation entre la permittivité diélectrique  $\epsilon$  et les fluctuations dipolaires sont bien comprises dans le volume, presque rien n'était connu, avant notre travail [28] (voir aussi les travaux ultérieurs [35, 36]) sur ces fluctuations près d'une interface entre un fluide polaire et un milieu diélectrique continu représentant par exemple un substrat, une électrode ou une membrane. Lorsqu'un fluide polaire est limité par une ou plusieurs interfaces, la constante diélectrique pourrait être réduite par rapport à sa valeur en volume, loin de tout confinement). Dans les simulations de systèmes biophysiques en solvant implicite, il est courant par exemple d'introduire une constante diélectrique qui est fonction de la distance entre les charges (dans ces simulations, l'interaction coulombienne est supposée être moins écrantée entre charges proches qu'entre charges lointaines [118, 188, 104]. Dans le cas d'un solvant confiné à l'échelle nanométrique, par exemple dans les pores d'une membrane de nanofiltration, il est également supposé dans certains modèles que la constante diélectrique du solvant serait moindre dans les pores qu'en volume [66]. L'objectif du travail [28] était d'étudier, sur des bases solides de mécanique statistique, la réponse diélectrique d'un solvant polaire au voisinage d'une interface et de déterminer dans quelle mesure cette réponse peut être décrite à l'aide d'un tenseur diélectrique local  $\epsilon(\mathbf{r})$ .

Un résultat important de l'article [28] consiste en une généralisation de la formule (3.1) de fluctuations de Kirkwood-Fröhlich au cas d'un fluide polaire confiné dans une fente de largeur  $L$ , ou dans une cavité sphérique de rayon  $R$ , creusée dans un milieu de constante diélectrique  $\epsilon'$ . Dans le cas de la fente de largeur  $L$ , le tenseur de permittivité se réduit par symétrie à la forme diagonale

$$\underline{\epsilon}(z) = \begin{pmatrix} \epsilon_{\parallel}(z) & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\parallel}(z) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp}(z) \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

où  $\epsilon_{\parallel}(z)$  et  $\epsilon_{\perp}(z)$  indiquent la composante parallèle, resp. perpendiculaire, à une distance  $z$  de l'une des deux interfaces planes. Comme montré dans l'article [28], si la réponse diélectrique du fluide confiné peut être décrite par une permittivité locale, alors celle-ci est donnée par les relations

$$\epsilon_{\parallel}(z) - 1 = 2\pi\beta[\langle \mathbf{m}_{\parallel}(z) \cdot \mathbf{M}_{\parallel} \rangle - \langle \mathbf{m}_{\parallel}(z) \rangle \cdot \langle \mathbf{M}_{\parallel} \rangle] \quad (3.13)$$

$$\frac{\epsilon_{\perp}(z) - 1}{\epsilon_{\perp}(z)} = 4\pi\beta[\langle m_{\perp}(z) \cdot M_{\perp} \rangle - \langle m_{\perp}(z) \rangle \cdot \langle M_{\perp} \rangle] \quad (3.14)$$

où  $\mathbf{m}(z)$  est la densité de moment dipolaire au point  $z$ , et  $\mathbf{M}$  est le moment dipolaire total du fluide. Les formules (3.13) et (3.14) généralisent la formule de Kirkwood-Fröhlich à un système inhomogène dans une direction. L'expression correcte pour la permittivité locale  $\underline{\epsilon}(z)$  fait donc intervenir les corrélations entre le moment dipolaire local et le moment dipolaire total de la forme  $\langle m_{\alpha}(z)M_{\gamma} \rangle$  et non uniquement les fluctuations locales  $\langle m_{\alpha}^2(z) \rangle$  comme supposé précédemment dans certaines tentatives naïves de généralisation. Les formules (3.13) et (3.14) sont intéressantes car elles peuvent être appliquées directement dans les simulations où elles permettent de déduire, à partir des données d'une simulation d'un système inhomogène sans champ appliqué, une information sur la réponse que développerait le système sous l'action d'un champ électrique.

Les permittivités locales  $\epsilon_{\parallel}(z)$  et  $\epsilon_{\perp}(z)$  sont reliées, par définition, au rapport entre la polarisation moyenne induite  $P(z)$  au point  $z$  et le champ électrique moyen  $E(z)$  en ce point par

$$\epsilon_{\parallel}(z) = 1 + 4\pi \frac{P_{\parallel}(z)}{E_{\parallel}(z)} \quad \text{et} \quad \epsilon_{\perp}(z) = 1 + 4\pi \frac{P_{\perp}(z)}{E_{\perp}(z)}, \quad (3.15)$$

selon que le champ extérieur est appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'interface. La composante parallèle  $\epsilon_{\parallel}(z)$  est directement proportionnelle au profil de polarisation  $P_{\parallel}(z)$  induit par un champ extérieur parallèle.<sup>3</sup> En introduisant la définition  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$  du champ de déplacement, on peut voir que l'inverse de la composante perpendiculaire,

$$\frac{1}{\epsilon_{\perp}(z)} = \frac{E_{\perp}(z)}{D_{\perp}} = 1 - 4\pi\beta[\langle m_{\perp}(z) \cdot M_{\perp} \rangle - \langle m_{\perp}(z) \rangle \cdot \langle M_{\perp} \rangle], \quad (3.16)$$

est directement proportionnelle au profil  $E_{\perp}(z)$  car  $D_{\perp}$  est constant si le champ extérieur est uniforme et s'il n'y a pas de charges libres. Si la réponse du fluide est locale, le tenseur  $\underline{\epsilon}(z)$  décrit entièrement la réponse diélectrique du fluide à tout champ électrique extérieur. Si la condition de localité n'est pas satisfaite, les formules (3.13) et (3.14) restent valables, mais ne décrivent alors que la réponse à un champ uniforme ou presque uniforme.

Dans l'article [28], après avoir démontré les formules (3.13)-(3.14), je les ai appliquées dans des simulations de Dynamique Moléculaire pour calculer des profils de permittivité  $\epsilon_{\parallel}(z)$  et  $\epsilon_{\perp}(z)$  pour un modèle de fluide polaire (sphères molles portant un moment dipolaire permanent  $\boldsymbol{\mu}$ ) et un modèle d'eau (SPC/E) confiné entre deux parois hydrophobes de constante diélectrique  $\epsilon' = 1$  séparées d'une distance  $L$ . Les forces coulombiennes étaient calculées par la méthode

3.  $E_{\parallel}(z)$  est en effet constant car  $\nabla \times \mathbf{E}(z) = 0$ .

SPME adaptée à la géométrie 2D+h (approche de Yeh et Berkowitz, cf. §2.3.5). J'ai calculé le profil de permittivité  $\epsilon(z)$  d'une part en utilisant les formules (3.13) et (3.14) (simulations en l'absence de champ), et d'autre part en appliquant un champ électrique extérieur  $\mathbf{E}'$  parallèle (pour  $\epsilon_{\parallel}$ ) ou perpendiculaire (pour  $\epsilon_{\perp}$ ) aux parois.

Les résultats pour  $\epsilon_{\parallel}(z)$  et deux valeurs différentes du moment dipolaire sont montrés à la Fig. 3.3. Les deux estimations pour  $\epsilon_{\parallel}(z)$  basées sur (3.13) et (3.15) sont en très bon accord et tendent loin des murs vers la permittivité du fluide isotrope comme il se doit. Les oscillations prononcées de  $\epsilon_{\parallel}$  près des deux interfaces sont intimement corrélées avec le profil de densité  $\rho(z)$  (voir la courbe de  $\epsilon_{\parallel}(z)\rho_{\text{bulk}}/\rho(z)$ ) qui reflète la disposition en couches des sphères dipolaires près des murs. L'enveloppe de la courbe  $\epsilon_{\parallel}(z)\rho_{\text{bulk}}/\rho(z)$  suggère qu'à une échelle mésoscopique appropriée, la permittivité a tendance à *augmenter* par rapport à sa valeur en volume lorsqu'on approche de murs hydrophobes. L'analyse des fluctuations transverses de moment dipolaire permet également de calculer  $\epsilon_{\perp}(z)$  et de prédire le profil  $E_{\perp}(z)$  (voir graphiques dans l'article [28]). La courbe obtenue pour  $\epsilon_{\perp}(z)$  n'indique pas de diminution, à l'échelle mésoscopique, de la permittivité au voisinage d'une interface. La réponse diélectrique du fluide présente en fait une transition brusque entre une zone, suffisamment loin des murs, où la permittivité prend sa valeur de volume et une zone proche des murs où la réponse est non locale ( $\epsilon_{\perp}(z)$  montre de fortes oscillations et peut prendre des valeurs négatives dans cette zone). Ces résultats montrent qu'une modélisation de la réponse diélectrique à une échelle nanométrique à l'aide d'un profil de permittivité locale  $\epsilon(z)$  apparaît comme non justifiée. Bien que l'hypothèse de localité ne soit pas satisfaite au voisinage immédiat des interfaces, comme on pouvait s'y attendre, les formules (3.13) et (3.14) restent valables pour décrire la réponse d'un fluide polaire à un champ électrique uniforme. Des résultats qualitativement similaires ont également été obtenus dans le cas d'un confinement dans une cavité sphérique, et dans le cas où le solvant est de l'eau [28].

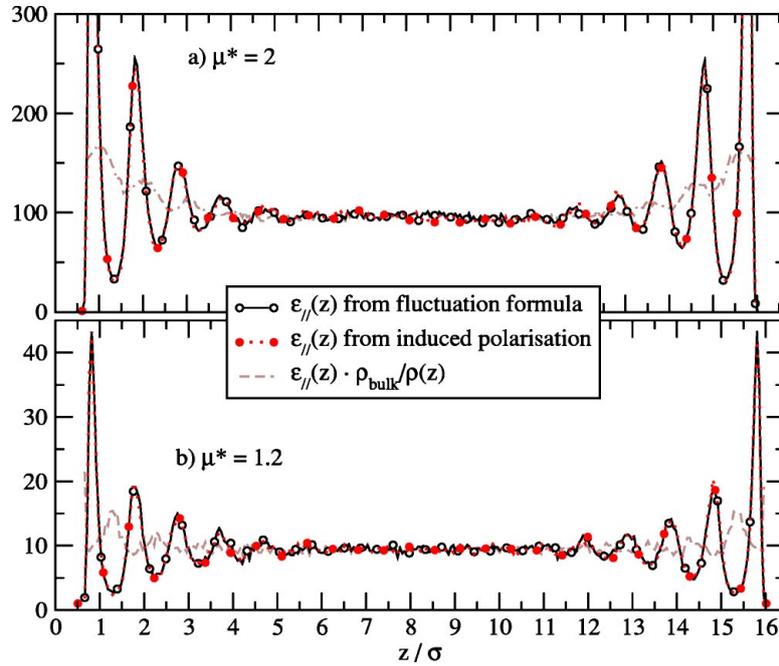


FIGURE 3.3 – (reproduite de l'article [28]) Composante parallèle du tenseur de permittivité selon la formule de fluctuations (3.13) et selon la réponse à un champ extérieur uniforme  $E' = 0.1 \text{ V/nm}$  dans la direction  $x$ , pour deux valeurs différentes du moment dipolaire  $\mu^*$  des molécules. Le fluide dipolaire est confiné entre deux murs hydrophobes, à la température  $T^* = 1.35$  et à la densité  $\rho_{\text{bulk}}^* = 0.8$ .

Les résultats publiés dans l'article [28] ont suscité un intérêt non négligeable, comme en

témoigne le nombre de citations (plus de 50) de cet article. Outre l'étude d'autre type de confinement (pore cylindrique, surface confinante hydrophile, ...), de l'influence de la constante diélectrique  $\epsilon'$  du milieu confinant et de sa description (continuum ou description au niveau atomique), un développement intéressant a été proposé par Bonthuis et al. dans les revues *Physical Review Letters* et *Langmuir* [35, 36]. Ces auteurs redémontrent les formules (3.13) et (3.14), mais en tenant compte de la densité de moment quadripolaire et octopolaire dans la définition de la densité de polarisation  $\mathbf{m}(z)$ . Ils montrent que les moments supérieurs au dipôle jouent un rôle dans la réponse diélectrique de l'eau au voisinage d'une surface (hydrophobe) plane de diamant. Ils considèrent ensuite différentes applications du profil de permittivité au voisinage d'une interface plane et montrent en particulier qu'en introduisant le profil  $\epsilon_{\perp}^{-1}(z)$  [valable sous l'hypothèse que  $D_{\perp}(z)$  varie lentement] dans une description de type champ moyen (Poisson-Boltzmann) pour la distribution de ions au voisinage d'une interface plane chargée, on peut reproduire les valeurs expérimentales de la capacité interfaciale [36]. Ils déterminent également une position pour l'interface diélectrique par rapport à la surface moléculaire, position qu'il serait intéressant de comparer avec celle que l'on peut calculer via l'approche proposée à la fin du §2.3.5.

## 4 | Etude de l'interaction d'éléments volatils avec de la glace et des clathrates

Le piégeage de molécules par la glace, qu'elle soit sous forme cristalline ou amorphe, est un sujet de recherches développé depuis plusieurs années à l'Université de Franche-Comté, dans le Laboratoire de Physique Moléculaire, puis à l'Institut UTINAM [79, 84, 128]. Suite à mon recrutement à l'Université de Franche-Comté, j'ai effectué quelques travaux sur cette thématique "glace", en tirant parti de mes connaissances en thermodynamique statistique et dans des techniques de simulations acquises durant mon postdoctorat à Cambridge. Ces travaux s'insèrent dans les deux sous-axes thématiques suivants.

### 4.1 Interaction de polluants atmosphériques avec des cristaux de glace

Cette thématique concerne la modélisation des interactions gaz/glace dans l'atmosphère terrestre [33]. Elle vise la compréhension, à l'échelle moléculaire, des mécanismes d'interaction polluants/glace afin de mieux caractériser le rôle des particules de glace vis-à-vis des principaux polluants atmosphériques. Les questions étudiées portent en particulier sur le détail des processus d'adsorption à la surface de glace et la compétition éventuelle entre les mécanismes de diffusion en surface et de diffusion en volume. Ces travaux reposent en grande partie sur des simulations numériques (Dynamique Moléculaire, Monte Carlo), en lien avec des mesures expérimentales effectuées dans d'autres laboratoires. Des simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique ont permis par exemple de prédire et d'interpréter les courbes expérimentales d'isothermes d'adsorption de divers composés, tels que l'acétone, le benzaldéhyde, l'acide oxalique et l'acide formique [84].

Une quantité intéressante à quantifier est la vitesse à laquelle des petites molécules peuvent diffuser dans de la glace. J'ai étudié cette question en effectuant des simulations de Dynamique Moléculaire de petites molécules (méthanol, formaldéhyde) piégées dans de la glace cristalline hexagonale Ih pour calculer leur constante de diffusion via la relation d'Einstein. Ces simulations employaient des potentiels effectifs classiques et les interactions électrostatiques étaient naturellement calculées à l'aide de la méthode d'Ewald en accord avec les conditions aux bords périodiques en 3 dimensions. Comme expliqué dans l'article [30], j'ai pu mettre en évidence le mécanisme de diffusion du formaldéhyde, mais le modèle employé ne semble pas pouvoir reproduire de manière satisfaisante les valeurs expérimentales de la constante de diffusion. Signalons un travail expérimental récent qui s'intéresse à la diffusion de divers gaz légers à travers un cristal de glace hexagonale [58].

Cette thématique de l'interface air/glace a été également à l'origine de mon travail [23], déjà décrit au §2.3.5. La motivation était d'étendre les simulations au cas d'une surface de glace dopée par la présence de ions, par exemple par un ion nitrate. La méthodologie introduite

dans l'article [23] permet de simuler un tel système chargé sans avoir à introduire de contre-ion explicite, tout en ayant un calcul des interactions électrostatiques formellement exact, c'est-à-dire sans troncation et en accord avec les conditions aux bords périodiques en 2 dimensions adaptées au cas d'une surface plane. Comme indiqué à la page 72, une simulation d'un ion au voisinage d'une surface d'eau liquide a permis de valider la méthode en montrant que les prédictions de l'électrostatique macroscopique (interaction avec une charge image) sont bien satisfaites aux grandes distances.

## 4.2 Piégeage d'éléments volatils dans des clathrates hydrates

Un clathrate d'hydrate est une forme de glace dans laquelle les molécules d'eau sont arrangées selon un réseau cristallin formant des cavités de taille nanométrique enfermant des molécules de gaz [163]. Cette phase clathrate n'est stable qu'à basse température et/ou à forte pression. Il est établi que de grands gisements de clathrates de méthane se trouvent sur terre, dans le sous-sol marin et dans les régions circumpolaires, et des astrophysiciens supposent que des clathrates pourraient également exister dans le système solaire, notamment sur Titan [136, 181] et sur Mars [128].

De nombreux travaux ont été menés sur les clathrates d'hydrates dans des conditions de pression et de température terrestres, mais peu d'études et de données expérimentales existent pour les conditions thermodynamiques caractéristiques d'environnements astrophysiques. Une collaboration a démarré en 2006 entre des astrophysiciens de l'Institut UTINAM (en particulier O. Mouis), qui s'intéressent à l'influence d'un piégeage éventuel de volatils par des matrices de glace sur la composition des atmosphères planétaires, et de physiciens (S. Picaud et moi-même) intéressés par une modélisation des interactions gaz/glace au niveau moléculaire. Cette collaboration avait pour objectif l'étude de la séquestration d'éléments volatils dans les clathrates hydrates dans des conditions thermodynamiques correspondant à celle de Titan, le plus gros satellite de Saturne, et de Mars. Ce projet interdisciplinaire a été soutenu par l'attribution en 2006 d'une bourse de thèse à Caroline Thomas, doctorante encadrée par S. Picaud (directeur de thèse), O. Mouis et moi-même. Caroline a soutenu sa thèse avec succès en décembre 2009 [180].

Le formalisme utilisé dans les calculs de la thèse de Caroline Thomas est le modèle de thermodynamique statistique classique de van der Waals et Platteeuw [187]. Ce modèle peut être vu comme une généralisation du modèle de Langmuir de l'adsorption de molécules sur une surface au cas tridimensionnel du piégeage de molécules dans des sites localisées d'un solide, en l'occurrence dans les cages de la structure clathrate. Le modèle de van der Waals et Platteeuw est basé sur un certain nombre d'hypothèses :

1. Les molécules piégées ne déforment pas le réseau de cages formé par les molécules d'eau. L'énergie libre du clathrate est la somme de celles de deux sous-systèmes indépendants : le réseau de molécules d'eau d'une part et le gaz piégé dans les cages d'autre part.
2. Le gaz piégé de molécules de type  $K$  est à l'équilibre thermodynamique avec le gaz environnant de pression partielle  $P_K$ .
3. Les cages ne contiennent au plus qu'une molécule.
4. Les interactions entre molécules piégées sont négligeables.
5. La statistique de Maxwell-Boltzmann est valable (pas d'effet quantique d'échange)
6. Les molécules peuvent tourner librement dans les cages.

Sous ces hypothèses, le taux d'occupation  $y_{K,c}$  pour une molécule de type  $K$  dans une cage de type  $c$  ( $c =$  petite ou grande cage) peut s'écrire comme

$$y_{K,c} = \frac{C_{K,c}P_K}{1 + \sum_J C_{J,c}P_J} \quad (4.1)$$

où  $P_K$  est la pression partielle de l'espèce  $K$  et  $C_{K,c}$  est la constante de Langmuir de l'espèce  $K$  dans une cage de type  $c$ . Cette constante est donnée par

$$C_{K,c} = \frac{1}{k_B T} \int e^{-W_{K,c}/(k_B T)} d\mathbf{r} d\mathbf{\Omega} \quad (4.2)$$

où  $W_{K,c}(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega})$  est l'énergie potentielle d'une molécule d'espèce  $K$  située au point  $\mathbf{r}$ , et avec l'orientation  $\mathbf{\Omega}$ , dans une cage de type  $c$ .

Le travail effectué dans la thèse de Caroline a porté en particulier sur les points suivants : calculs de la composition de clathrates mixtes dans des environnements planétaires du système solaire, étude de l'impact de l'éventuelle présence de tels clathrates sur la composition atmosphérique de Titan et de Mars, l'étude de la sensibilité des prédictions à des facteurs tels que le choix des potentiels effectifs utilisés pour décrire l'interaction molécule hôte - clathrate et la variation de la taille des cages avec la température. Cette thèse a donné lieu à 5 publications [181, 184, 127, 182, 183].

En 2009, j'ai également encadré le stage de master 1 d'un étudiant (J. Py), stage dans lequel des simulations de Dynamique Moléculaire classique d'un clathrate de méthane et de  $\text{CO}_2$  ont été effectuées pour quantifier l'effet de la dilatation thermique et vérifier la validité de l'hypothèse 5 (rotation libre des molécules piégées) en fonction de la température [143].



# Conclusion et perspectives

Les travaux présentés dans ce mémoire portent, à quelques exceptions près, sur des systèmes chargés dans lesquels il est crucial de tenir compte des effets dus à la longue portée des interactions de Coulomb pour obtenir une description précise des propriétés étudiées : équation d'état d'un gaz d'hydrogène réactif à l'équilibre, réponse diélectrique de solvants polarisables homogènes ou inhomogènes, sensibilité aux conditions aux limites.

Ces travaux ont nécessité un certain nombre de développements méthodologiques, tels que la *représentation en clusters écrantés* (partie A, §3.1) qui permet de tenir compte simultanément de la formation d'états liés (atomes, ions, molécules) et des interactions effectives entre constituants dans un système coulombien quantique partiellement recombinié, la généralisation à un système inhomogène de la formule de Kirkwood-Fröhlich pour la permittivité diélectrique (partie B, §3.3), et des améliorations et extension de la méthode P<sup>3</sup>M (partie B, §2.3) pour le calcul sans troncation des interactions coulombiennes ou dipolaires dans des simulations en conditions aux bords périodiques. Lors de la présentation des conditions aux limites utilisées dans les simulations et dans la méthode P<sup>3</sup>M, un soin particulier a été apporté à expliquer les points subtils liés au traitement de la convergence conditionnelle des sommes coulombiennes sur réseau. Une preuve simple et originale du théorème de Redlack et Grindlay est ainsi proposée dans la partie B, §1.4.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ouvrent un certain nombre de perspectives de recherches. Parmi celles-ci, on peut mentionner :

- **Propriétés thermodynamiques de l'hydrogène et du mélange hydrogène-hélium**  
*en collaboration avec D. Wendland, doctorant co-encadré par A. Alastuey et moi-même*

Dans les applications numériques du développement SLT de l'équation d'état de l'hydrogène, nous avons utilisé jusqu'à présent des approximations pour les fonctions de partition de cluster  $Z(N_p, N_e)$  [cf. §3.3]. Lorsque le gaz est relativement chaud et dense, ces approximations introduisent des incertitudes dans l'équation d'état qu'il serait intéressant d'éliminer par un calcul numérique exact, via des méthodes de type Monte Carlo quantique, des traces tronquées définissant  $Z(N_p, N_e)$ . Notons que ces fonctions  $Z(N_p, N_e)$ , qui ne dépendent que de la température et de constantes physiques fondamentales, ne prennent pas la forme de valeurs moyennes thermiques susceptibles d'être calculées directement par des codes Monte Carlo existants. L'intérêt de disposer d'une tabulation précise de ces fonctions de partition est que l'équation d'état de l'hydrogène serait alors connue avec précision tout le long de l'adiabate du Soleil, des couches atomiques extérieures de la photosphère jusqu'au coeur de l'étoile.

Outre la pression  $P(\rho, T)$ , l'énergie interne  $U(\rho, T)$  et le potentiel chimique  $\mu(\rho, T)$ , il serait utile de compléter nos calculs des propriétés thermodynamiques du gaz d'hydrogène par celui de l'énergie libre et de la vitesse du son. Une équation d'état précise, y compris pour la vitesse du son, est en effet nécessaire pour interpréter les données expérimentales de haute précision obtenues par héliosismologie [80, 68]. Généraliser les calculs au cas d'un mélange hydrogène-hélium serait aussi d'un grand intérêt pour que notre équation d'état

puisse être appliquée au soleil.

#### – Gaz d’hydrogène dense

L’équation d’état pour l’hydrogène présentée au §3.2 est obtenue en étudiant le système dans la limite SLT de basse densité et de basse température (cf. p. 18). Cette approche a l’avantage d’être asymptotiquement exacte dans cette limite, mais le domaine de validité des calculs est restreint au gaz d’hydrogène atomique partiellement ou totalement ionisé (Fig. 3.5). Comme esquissé au §3.4, le calcul d’une sélection judicieuse de diagrammes issus de la représentation en clusters écrantés, couplé avec une inversion numérique de l’équation  $\mu = \mu(T, \rho)$  pour le potentiel chimique, permet d’étendre le domaine de validité des calculs en dehors de la zone de basse densité couverte par la limite SLT. Il serait intéressant d’utiliser une telle approche pour calculer une équation d’état valable dans le cas d’un gaz relativement dense. Des classes de diagrammes décrivant des interactions entre charges ionisées, atomes et molécules d’hydrogène pourraient être calculées numériquement, et l’équation d’état résultante pourrait être comparée avec les prédictions de théories basées sur l’approche chimique, ouvrant potentiellement des perspectives d’amélioration de ces théories. Soulignons qu’au-delà des propriétés thermodynamiques, la méthodologie employée permet également de calculer des fonctions de corrélations et des fonctions de réponse statique (comme la permittivité diélectrique du système).

#### – Optimisation de la méthode P<sup>3</sup>M

*en collaboration avec H. Wang et C. Holm*

- Bien que la méthode P<sup>3</sup>M est bien comprise, optimisée, et s’approche de l’idéal de la boîte noire (c’est-à-dire d’une méthode efficace et utilisable sans que l’utilisateur ne doive comprendre son fonctionnement interne), la recherche automatique d’un jeu de paramètres P<sup>3</sup>M optimal pour un système donné est basée sur un estimateur des erreurs qui néglige les corrélations entre charges. Ces corrélations influent toutefois significativement sur la précision moyenne réelle des forces (cf. Fig. 2.6). Il serait intéressant de généraliser l’estimateur pour qu’il tienne compte des corrélations et d’éventuelles inhomogénéités dans le système. Cette généralisation est techniquement réalisable et fournirait un estimateur des erreurs très fiable. Cet estimateur dépendrait des fonctions de corrélations entre les différents types de charge dans le système, fonctions qui peuvent aisément être calculées dans une simulation.

- Il serait intéressant de tirer parti du fait que la fonction de Green sur réseau utilisée dans la méthode P<sup>3</sup>M peut être modifiée à l’envi, et donc qu’il est possible de la choisir de manière à ce qu’elle fournisse les forces correspondant à un système en conditions aux bords périodiques en deux dimensions plutôt qu’en trois. Dans une telle approche pour simuler un système en géométrie 2D+h, il faut introduire une zone de vide dans la boîte de simulation de dimension égale à l’épaisseur  $h$  du système, de sorte à découpler complètement les interactions entre les copies du système dans la direction non-périodique. Cette méthode aurait l’avantage d’être une extension simple de la méthode P<sup>3</sup>M et de fournir des forces dont la distribution des erreurs dans la direction non-périodique est uniforme. Bien qu’élégante, une telle approche pourrait toutefois ne pas être compétitive en comparaison de la méthode P3M-ELC, qui est très efficace (car la zone de vide peut être inférieure à  $h$ ) mais dans laquelle la distribution des erreurs n’est pas uniforme [17].

#### – Energie libre de solvation de ions dans des pores

La méthode exposée au §2.3.5 permet de calculer l’énergie électrostatique d’un système chargé périodique en deux dimensions seulement, y compris dans le cas où la charge totale du système n’est pas nulle et varie au cours de la simulation. Cette méthode est bien

adaptée pour calculer l'énergie libre de solvatation d'un ion dans un système en géométrie  $2D+h$ , via la formule de perturbation d'énergie libre, similairement au cas de systèmes avec périodicité dans les 3 dimensions [103]. Je projette d'utiliser cette méthode pour déterminer l'énergie libre, ou le profil d'énergie libre, d'hydratation d'un ion dans un canal de taille nanométrique traversant une membrane de constante diélectrique bien inférieure à celle de l'eau. Les résultats pourront être comparés avec ceux obtenus dans d'autres approches [171, 193, 196, 77]. L'énergie libre de solvatation d'un ion au centre d'un canal (cylindrique ou en forme de fente) intervient en particulier dans la théorie SEDE (steric, electric and dielectric exclusion) décrivant la perméabilité de ions au travers d'une membrane de nanofiltration [179]. Dans la théorie SEDE, cette énergie est estimée à l'aide d'un modèle de Born où la constante diélectrique du solvant dans le canal est supposée être réduite en raison du confinement dû aux parois [179, 135]. Il sera intéressant de quantifier dans quelle mesure cette approche macroscopique simplifiée s'accorde avec des résultats de simulations de Dynamique moléculaire qui tiennent compte avec précision des effets dus à la polarisation du solvant confiné dans un pore.



# Bibliographie

- [1] A. Alastuey. Quantum Coulomb systems : screening, recombination and van der Waals forces. In (arXiv:1010.0592), editor, *Third Warsaw School of Statistical Physics, Kazimierz Dolny, Poland*, 2009.
- [2] A. Alastuey and V. Ballenegger. Statistical mechanics of dipolar fluids: dielectric constant and sample shape. *Physica A*, 279(1-4):268–286, 2000.
- [3] A. Alastuey and V. Ballenegger. Exact asymptotic expansions for the thermodynamics of hydrogen gas in the saha regime. *J. Phys. A - Math. Theor.*, 42(21):214031, 2009.
- [4] A. Alastuey and V. Ballenegger. Pressure of a partially ionized hydrogen gas: Numerical results from exact low temperature expansions. *Contrib. Plasm. Phys.*, 50(1):46–53, 2010.
- [5] A. Alastuey and V. Ballenegger. Atomic ionization and molecular dissociation in a hydrogen gas within the physical picture. *Contrib. Plasm. Phys.*, 52(1):95–99, 2012.
- [6] A. Alastuey and V. Ballenegger. Thermodynamics of atomic and ionized hydrogen: Analytical results versus equation-of-state tables and monte carlo data. *Phys. Rev. E*, 86(5):066402, 2012.
- [7] A. Alastuey, V. Ballenegger, F. Cornu, and P. A. Martin. Screened cluster expansions for partially ionized gases. *J. Stat. Phys.*, 113(3-4):455–503, 2003.
- [8] A. Alastuey, V. Ballenegger, F. Cornu, and P. A. Martin. Exact results for thermodynamics of the hydrogen plasma: Low-temperature expansions beyond saha theory. *J. Stat. Phys.*, 130(6):1119–1176, 2008.
- [9] A Alastuey and PA Martin. Absence of exponential clustering in quantum Coulomb fluids. *Phys. Rev. A*, 40(11):6485–6520, 1989.
- [10] A Alastuey and A Perez. Virial expansion of the equation of state of a quantum plasma. *Europhys. Lett.*, 20(1):19–24, 1992.
- [11] A Alastuey and A Perez. Virial expansions for quantum plasmas: Fermi-Bose statistics. *Phys. Rev. E*, 53(6, Part a):5714–5728, 1996.
- [12] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [13] L. H. Aller. *The atmospheres of the Sun and stars*. Ronald Press Company, New York, 1963.
- [14] HE Alper, D Bassolino, and TR Stouch. Computer-simulation of a phospholipid monolayer-water system - the influence of long-range forces on water-structure and dynamics. *J. Chem. Phys.*, 98(12):9798–9807, 1993.
- [15] W. Appel. *Mathématiques pour la physique*. HK édition, Paris, 2002.
- [16] A. Arnold. *Fourier transform-based methods for long-range interactions: Ewald, P3M and more*, volume 6 of *Schriften des Forschungszentrums Jülich (IAS series)*, page 39. 2010.
- [17] A. Arnold, J. de Joannis, and C. Holm. Electrostatics in periodic slab geometries. I. *J. Chem. Phys.*, 117:2496, 2002.
- [18] A Arnold and C Holm. Efficient methods to compute long-range interactions for soft matter systems. In Holm, C and Kremer, K, editor, *Advanced computer simulation approaches for soft matter sciences II*, volume 185 of *Advances in Polymer Science*, pages 59–109. Springer-Verlag Berlin, 2005.
- [19] A. Arnold and C. Holm. Efficient methods to compute long range interactions for soft matter systems. In C. Holm and K. Kremer, editors, *Advanced Computer Simulation Approaches for Soft Matter Sciences II*, volume II of *Advances in Polymer Sciences*, pages 59–109. Springer, Berlin, 2005.

- [20] Axel Arnold and Christian Holm. A novel method for calculating electrostatic interactions in 2d periodic slab geometries. *Chemical Physics Letters*, 354(3–4):324 – 330, 2002.
- [21] V. Ballenegger. *Etude des phénomènes d’écran et de polarisation dans un plasma quantique par la méthode des graphes de Mayer*. PhD thesis, thèse EPFL no 2587, 2002 (doi:10.5075/epfl-thesis-2587).
- [22] V. Ballenegger. The divergent atomic partition function or how to assign correct statistical weights to bound states. *Ann. Phys.*, 524(6-7):103–105, 2012.
- [23] V. Ballenegger, A. Arnold, and J. J. Cerda. Simulations of non-neutral slab systems with long-range electrostatic interactions in two-dimensional periodic boundary conditions. *J. Chem. Phys.*, 131(9):094107, 2009.
- [24] V. Ballenegger, J. J. Cerda, and C. Holm. Removal of spurious self-interactions in particle-mesh methods. *Comput. Phys. Commun.*, 182(9):1919–1923, 2011.
- [25] V. Ballenegger, J. J. Cerda, and C. Holm. How to convert SPME to P3M: Influence functions and error estimates. *J. Chem. Theory Comput.*, 8(3):936–947, 2012.
- [26] V. Ballenegger, J. J. Cerda, O. Lenz, and C. Holm. The optimal SPME algorithm for computing electrostatic energies in periodic systems. *J. Chem. Phys.*, 128(3):034109, 2008.
- [27] V. Ballenegger and J. P. Hansen. Structure and dielectric properties of polar fluids with extended dipoles: results from numerical simulations. *Mol. Phys.*, 102(6):599–609, 2004.
- [28] V. Ballenegger and J. P. Hansen. Dielectric permittivity profiles of confined polar fluids. *J. Chem. Phys.*, 122(11):114711, 2005.
- [29] V. Ballenegger, P. A. Martin, and A. Alastuey. Quantum mayer graphs for Coulomb systems and the analog of the debye potential. *J. Stat. Phys.*, 108(1-2):169–211, 2002.
- [30] V. Ballenegger, S. Picaud, and C. Toubin. Molecular dynamics study of diffusion of formaldehyde in ice. *Chem. Phys. Lett.*, 432(1-3):78–83, 2006.
- [31] JA Barker and RO Watts. Monte-carlo studies of dielectric properties of water-like models. *Mol. Phys.*, 26(3):789–792, 1973.
- [32] J. Barnes and P.Hut. A hierarchical o(n logn) force-calculation algorithm. *Nature*, 324:446–449, 1986.
- [33] T. Bartels-Rausch, H.-W. Jacobi, T. F. Kahan, J. L. Thomas, E. S. Thomson, J. P. D. Abbatt, M. Ammann, J. R. Blackford, H. Bluhm, C. Boxe, F. Domine, M. M. Frey, I. Gladich, M. I. Guzmán, D. Heger, Th. Huthwelker, P. Klán, W. F. Kuhs, M. H. Kuo, S. Maus, S. G. Moussa, V. F. McNeill, J. T. Newberg, J. B. C. Pettersson, M. Roeselová, and J. R. Sodeau. Relationship between snow microstructure and physical and chemical processes. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12(11):30409–30541, 2012.
- [34] D. Bollé. Higher virial-coefficients in 2-dimensions and 3-dimensions - planck-larkin structure and wigner-kirkwood expansion. *Phys. Rev. A*, 36(7):3259–3266, 1987.
- [35] D. J. Bonthuis, S. Gekle, and R. Netz. Dielectric Profile of Interfacial Water and its Effect on Double-Layer Capacitance. *Phys. Rev. Lett.*, 107(16), 2011.
- [36] D. J. Bonthuis, S. Gekle, and R. Netz. Profile of the Static Permittivity Tensor of Water at Interfaces: Consequences for Capacitance, Hydration Interaction and Ion Adsorption. 28(20):7679–7694, 2012.
- [37] P. A. Bopp, A. A. Kornyshev, and G. Sutmann. Frequency and wave-vector dependent dielectric function of water: Collective modes and relaxation spectra. *J. Chem. Phys.*, 109:1939, 1998.
- [38] DC Brydges and PA Martin. Coulomb systems at low density: A review. *J. Stat. Phys.*, 96(5-6):1163–1330, 1999.
- [39] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.*, 126(1):014101, 2007.
- [40] J. M. Caillol. Asymptotic-behavior of the pair-correlation function of a polar liquid. *J. Chem. Phys.*, 96(9):7039–7053, 1992.
- [41] J. M. Caillol. Numerical simulations of Coulomb systems: A comparison between hyperspherical and periodic boundary conditions. *J. Chem. Phys.*, 111:6528, 1999.

- [42] D. A. Case, T. E. Cheatham, T. Darden, H. Gohlke, R. Luo, K. M. Merz, A. Onufriev, C. Simmerling, B. Wang, and R. Woods. The amber biomolecular simulation programs. *J. Computat. Chem.*, 26:1668–1688, 2005.
- [43] DM Ceperley. Path-integrals in the theory of condensed helium. *Rev. Mod. Phys.*, 67(2):279–355, 1995.
- [44] J. J. Cerda, V. Ballenegger, and C. Holm. Particle-particle particle-mesh method for dipolar interactions: On error estimates and efficiency of schemes with analytical differentiation and mesh interlacing. *J. Chem. Phys.*, 135(18):184110, 2011.
- [45] J. J. Cerda, V. Ballenegger, O. Lenz, and C. Holm. P3m algorithm for dipolar interactions. *J. Chem. Phys.*, 129(23):234104, 2008.
- [46] J. J. Cerda, E. Elfimova, V. Ballenegger, E. Krutikova, A. Ivanov, and C. Holm. Behavior of bulky ferrofluids in the diluted low-coupling regime: Theory and simulation. *Phys. Rev. E*, 81(1):011501, 2010.
- [47] D. Cerutti, R. E. Duke, T. A. Darden, and T. P. Lybrand. Staggered mesh ewald: An extension of the smooth particle-mesh ewald method adding great versatility. *J. Chem. Theory Comput.*, 5:2322, 2009.
- [48] JG Conlon, EH Lieb, and HT Yau. The Coulomb gas at low-temperature and low-density. *Comm. Math. Phys.*, 125(1):153–180, 1989.
- [49] F Cornu. Quantum plasmas with or without a uniform magnetic field. II. Exact low-density free energy. *Phys. Rev. E*, 58(5, A):5293–5321, 1998.
- [50] W Däppen, D Mihalas, DG Hummer, and BW Mihalas. The equation of state for stellar envelopes .3. thermodynamic quantities. *Astrophys. J.*, 332(1):261, 1988.
- [51] T. Darden, D. York, and L. Pedersen. Particle mesh ewald: An  $n \cdot \log(n)$  method for ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.*, 98:10089–10092, 1993.
- [52] SW Deleeuw and JW Perram. Computer-simulation of ionic systems - influence of boundary-conditions. *Physica A*, 107(1):179–189, 1981.
- [53] SW Deleeuw, JW Perram, and ER Smith. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary-conditions .1. lattice sums and dielectric-constants. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 373(1752):27–56, 1980.
- [54] SW Deleeuw, JW Perram, and ER Smith. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary-conditions 2. equivalence of boundary-conditions. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 373(1752):57–66, 1980.
- [55] SW Deleeuw, JW Perram, and ER Smith. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary-conditions .3. further theory and applications. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 388(1794):177–193, 1983.
- [56] M. Deserno and C. Holm. How to mesh up Ewald sums. I. A theoretical and numerical comparison of various particle mesh routines. *J. Chem. Phys.*, 109:7678, 1998.
- [57] M Deserno and C Holm. How to mesh up Ewald sums. II. An accurate error estimate for the particle-particle-particle-mesh algorithm. *J. Chem. Phys.*, 109(18):7694–7701, 1998.
- [58] J. Durão and L. Gales. Permeation of light gases through hexagonal ice. *Materials*, 5:1593–1601, 2012.
- [59] FJ Dyson and A Lenard. Stability of matter .I. *J. Math. Phys.*, 8(3):423, 1967.
- [60] J. W. Eastwood. Optimal particle-mesh algorithms. *J. Comput. Phys.*, 18:1–20, 1975.
- [61] J. W. Eastwood. Optimal P3M algorithms for molecular dynamics simulations. In M. B. Hooper, editor, *Computational methods in classical and quantum physics*, pages 206–228. Advance Publications Ltd, 1976.
- [62] W Ebeling. Statistische thermodynamik der gebundenen zustände in plasmen. *Ann. Phys.*, 19(1-2):104, 1967.
- [63] W. Ebeling. Ableitung der freien energie von quantenplasmen kleiner dichte aus den exakten streuphasen. *Ann. Phys.*, 477:33–39, 1968.
- [64] W Ebeling and W Richert. Plasma phase-transition in hydrogen. *Phys. Lett. A*, 108(2):80–82, 1985.
- [65] Werner Ebeling, Wolf-Dietrich Kraeft, and Gerd Roepke. On the quantum statistics of bound states within the Rutherford model of matter. *Ann. Phys.*, 524(6-7):311–326, 2012.

- [66] Aurelie Escoda, Yannick Lanteri, Patrick Fievet, Sebastien Deon, and Anthony Szymczyk. Determining the Dielectric Constant inside Pores of Nanofiltration Membranes from Membrane Potential Measurements. *Langmuir*, 26(18):14628–14635, 2010.
- [67] U. Essmann, L. Perera, M.L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, and L.H. Pedersen. A smooth particle mesh ewald method. *J. Chem. Phys.*, 103:8577–8593, 1995.
- [68] J.Christensen-Dalsgaard et al. The current state of solar modeling. *Science*, 272:1286, 1996.
- [69] HM Evjen. On the stability of certain heteropolar crystals. *Phys. Rev.*, 39(4):675–687, 1932.
- [70] P. P. Ewald. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Ann. Phys.*, 369:253–287.
- [71] C. Fefferman. The atomic and molecular nature of matter. *Rev. Math. Iberoamericana*, 1:1–44, 1985.
- [72] SE Feller, RW Pastor, A Rojnuckarin, S Bogusz, and BR Brooks. Effect of electrostatic force truncation on interfacial and transport properties of water. *J. Phys. Chem.*, 100(42):17011–17020, 1996.
- [73] A. L. Fetter and J. D. Walecka. *Quantum Theory of Many Particle Systems*. McGraw-Hill, New York), 1971.
- [74] LM Fraser, WMC Foulkes, G Rajagopal, RJ Needs, SD Kenny, and AJ Williamson. Finite-size effects and Coulomb interactions in quantum Monte Carlo calculations for homogeneous systems with periodic boundary conditions. *Phys. Rev. B*, 53(4):1814–1832, 1996.
- [75] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation*. Academic Press, 1996.
- [76] P. Gibbon G. Sutmann and T. Lippert, editors. *Fast methods for long-range interactions in complex systems*, volume 6. Schriften des Forschungszentrums Jülich (IAS series), 2010.
- [77] G. Geckle and A. Arnold. Comment on Anomalous Dielectric Behavior of Nanoconfined Electrolytic Solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 111, 2013.
- [78] J. Ginibre. Some applications of functional integration in statistical mechanics. In C. DeWitt and R. Stora, editors, *Statistical Mechanics and Quantum Field Theory*, 1971.
- [79] C Girardet and C Toubin. Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice: a theoretical survey. *Surf. Sci. Rep.*, 44(7-8):163–238, 2001.
- [80] D. Gough. The power of helioseismology to address issues of fundamental physics. In W. Däppen V. Celebonovic and D. Gough, editors, *Equation-of-state and phase-transition in models of ordinary astrophysical matter*, 2004.
- [81] C. G. Gray and K. E. Gubbins. *Theory of molecular fluids*. Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [82] L Greengard and V Rokhlin. A fast algorithm for particle simulations. *J. Comput. Phys.*, 73(2):325–348, 1987.
- [83] J.-P. Hansen. Molecular-dynamics simulation of Coulomb systems in two and three dimensions. In G. Ciccotti and W. G. Hoover, editors, *Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems*, 1986.
- [84] G. Hantal, P. Jedlovsky, L.B. Partay, S. Picaud, and P.N.M. Hoang. Molecular-scale modeling of the adsorption of partially oxidized organic compounds on ice. *Trends in Physical Chemistry*, 13:1–19, 2008.
- [85] TN Heinz, WF van Gunsteren, and PH Hunenberger. Comparison of four methods to compute the dielectric permittivity of liquids from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 115(3):1125–1136, 2001.
- [86] Henry David Herce, Angel Enrique Garcia, and Thomas Darden. The electrostatic surface term: (I) Periodic systems. *J. Chem. Phys.*, 126(12), 2007.
- [87] Berk Hess, Carsten Kutzner, David van der Spoel, and Erik Lindahl. Gromacs 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *J. Chem. Theory Comput.*, 4(3):435–447, 2008.
- [88] R. W. Hockney and J. W. Eastwood. *Computer Simulations using Particles*. McGraw-Hill, New York, 1981.
- [89] C Holm and JJ Weis. The structure of ferrofluids: A status report. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 10(3-4):133–140, 2005.

- [90] Philippe H. Hünenberger. Optimal charger-shaping functions for the particle-particle-particle-mesh (P3M) method for computing electrostatic interactions in molecular simulations. *J. Chem. Phys.*, 113(23):10464–10476, 2000.
- [91] DG Hummer and D Mihalas. The equation of state for stellar envelopes .1. an occupation probability formalism for the truncation of internal partition-functions. *Astrophys. J.*, 331(2, 1):794–814, 1988.
- [92] G Hummer, LR Pratt, and AE Garcia. Free energy of ionic hydration. *J. Phys. Chem.*, 100(4):1206–1215, 1996.
- [93] G Hummer, LR Pratt, and AE Garcia. Molecular theories and simulation of ions and polar molecules in water. *J. Phys. Chem. A*, 102(41):7885–7895, 1998.
- [94] P. H. Hünenberger. Lattice-sum methods for computing electrostatic interactions in molecular simulations. In L. R. Pratt and G. Hummer, editors, *Simulation and theory of electrostatic interactions in solution : Computational chemistry, biophysics, and aqueous solutions*, pages 17–83. American Institute of Physics, New York, U.S.A, 1999.
- [95] PH Hünenberger and JA McCammon. Ewald artifacts in computer simulations of ionic solvation and ion-ion interaction: A continuum electrostatics study. *J. Chem. Phys.*, 110(4):1856–1872, 1999.
- [96] PH Hünenberger and WF van Gunsteren. Alternative schemes for the inclusion of a reaction-field correction into molecular dynamics simulations: Influence on the simulated energetic, structural, and dielectric properties of liquid water. *J. Chem. Phys.*, 108(15):6117–6134, 1998.
- [97] R. E. Isele-Holder, W. Mitchell, and A. E. Ismail. *to appear in J. Chem. Phys.*
- [98] J. D. Jackson. *Electrodynamique classique*. Dunod, 2001.
- [99] T Kahlbaum. The quantum-diffraction term in the free energy for Coulomb plasma and the effective-potential approach. *J. Phys. IV*, 10(P5):455–459, 2000. International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, ST MALO, FRANCE, SEP 04-10, 1999.
- [100] LN Kantorovich. Elimination of the long-range dipole interaction in calculations with periodic boundary conditions. *Phys. Rev. B*, 60(23):15476–15479, 1999.
- [101] LN Kantorovich and II Tupitsyn. Coulomb potential inside a large finite crystal. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11(32):6159–6168, 1999.
- [102] M. Karttunen, J. Rottler, I. Vattulainen, and C. Sagui. Electrostatics in biomolecular simulations: where are we now and where are we heading? In *Computational modeling of membrane bilayers*, volume 60 of *Current topics in membranes*. Elsevier Inc., 2008.
- [103] Mika A. Kastenholtz and Philippe H. Hünenberger. Computation of methodology-independent ionic solvation free energies from molecular simulations. II. The hydration free energy of the sodium cation. *J. Chem. Phys.*, 124(22), 2006.
- [104] Andrew Kent, Abhishek K. Jha, James E. Fitzgerald, and Karl F. Freed. Benchmarking implicit solvent folding simulations of the amyloid beta(10-35) fragment. *J. Phys. Chem. B*, 112(19):6175–6186, 2008.
- [105] R. Kippenhahn, A. Weigert, and A. Weiss. *Stellar Structure and Evolution*. Springer, 2 edition, 2012.
- [106] J Kolafa and JW Perram. Cutoff errors in the ewald summation formulas for point-charge systems. *Mol. Sim.*, 9(5):351–368, 1992.
- [107] W.-D. Kraeft, D. Kremp, W. Ebeling, and G. Röpke. *Quantum Statistics of Charged Particle Systems*. Plenum Press, 1986.
- [108] Vincent Kraeutler and Philippe H. Hünenberger. Explicit-solvent molecular dynamics simulations of a DNA tetradecanucleotide duplex: lattice-sum versus reaction-field electrostatics. *Mol. Sim.*, 34(5):491–499, 2008.
- [109] AI Larkin. Thermodynamic functions of a low-temperature plasma. *SOVIET PHYSICS JETP-USSR*, 11(6):1363–1364, 1960.
- [110] JL Lebowitz and RE Pena. Low-density form of free-energy for real matter. *J. Chem. Phys.*, 59(3):1362–1364, 1973.
- [111] A Lenard and FJ Dyson. Stability of matter .2. *J. Math. Phys.*, 9(5):698, 1968.
- [112] EH Lieb and JL Lebowitz. Constitution of matter - existence of thermodynamics for systems composed of electrons and nuclei. *Adv. Math.*, 9(3):316, 1972.

- [113] HJ Limbach, A Arnold, BA Mann, and C Holm. ESPResSo - an extensible simulation package for research on soft matter systems. *Comput. Phys. Commun.*, 174(9):704–727, 2006.
- [114] B. A. Luty, I. G. Tironi, and W. F. van Gunsteren. Lattice-sum methods for calculating electrostatic interactions in molecular simulations. *J. Chem. Phys.*, 103(8):3014–21, 1995.
- [115] N Macris and PA Martin. Ionization equilibrium in the electron proton gas. *J. Stat. Phys.*, 60(5-6):619–637, 1990.
- [116] P. A. Madden and D. Kivelson. A consistent molecular treatment of dielectric phenomena. *Adv. Chem. Phys.*, 56:467, 1984.
- [117] E Madelung. The electric field in systems of regularly arranged point charges. *Physikalische Zeitschrift*, 19:524–533, 1918.
- [118] B Mallik, A Masunov, and T Lazaridis. Distance and exposure dependent effective dielectric function. *J. Comput. Chem.*, 23(11):1090–1099, 2002.
- [119] PA Martin. Sum-rules in charged fluids. *Rev. Mod. Phys.*, 60(4):1075–1127, 1988.
- [120] M. Mazars. Yukawa potentials in systems with partial periodic boundary conditions. i. ewald sums for quasi-two-dimensional systems. *Mol. Phys.*, 105(13-14):1909–1925, 2007.
- [121] M. Mazars. Long ranged interactions in computer simulations and for quasi-2D systems. *PHYSICS REPORTS-REVIEW SECTION OF PHYSICS LETTERS*, 500(2-3):43–116, 2011.
- [122] M. Mazars, J.-M. Caillol, J.-J. Weis, and D. Levesque. Comparison of simulation methods for charged systems of slab geometry. *Cond. Matter Physics*, 4(4):697–713, 2001.
- [123] B. Militzer. *Path integral monte carlo simulations of hot dense hydrogen*. PhD thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2000.
- [124] B Militzer and DM Ceperley. Path integral Monte Carlo simulation of the low-density hydrogen plasma. *Phys. Rev. E*, 63(6, 2), 2001.
- [125] M. A. Morales, C. Pierleoni, E. Schwegler, and D. M. Ceperley. Evidence for a first-order liquid-liquid transition in high-pressure hydrogen from ab initio simulations. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107(29):12799–12803, 2010.
- [126] T Morita. Equation of state of high temperature plasma. *Prog. Theor. Phys.*, 22(6):757–774, 1959.
- [127] O. Mousis, J. I. Lunine, C. Thomas, M. Pasek, U. Marbaeuf, Y. Alibert, V. Ballenegger, D. Cordier, Y. Ellinger, F. Pauzat, and S. Picaud. Clathration of volatiles in the solar nebula and implications for the origin of titan’s atmosphere. *Astrophys. J.*, 691(2):1780–1786, 2009.
- [128] Olivier Mousis, Eric Chassefière, Jérémie Lasue, Vincent Chevrier, MeganE. Elwood Madden, Azzedine Lakhlifi, JonathanI. Lunine, Franck Montmessin, Sylvain Picaud, Frédéric Schmidt, and TimothyD. Swindle. Volatile Trapping in Martian Clathrates. *Space Science Reviews*, 174(1-4):213–250, 2013.
- [129] A. Neelov and C. Holm. Interlaced P3M algorithm with analytical and ik differentiation. *J. Chem. Phys.*, 132:234103, 2010.
- [130] M Neumann. Dipole-moment fluctuation formulas in computer-simulations of polar systems. *Mol. Phys.*, 50(4):841–858, 1983.
- [131] M Neumann, O Steinhauser, and GS Pawley. Consistent calculation of the static and frequency-dependent dielectric-constant in computer-simulations. *Mol. Phys.*, 52(1):97–113, 1984.
- [132] Boris Ni and Andrij Baumketner. Effect of atom- and group-based truncations on biomolecules simulated with reaction-field electrostatics. *J. Mol. Model.*, 17(11):2883–2893, 2011.
- [133] G Nienhuis and JM Deutch. Structure of dielectric fluids .1. 2-particle distribution function of polar fluids. *J. Chem. Phys.*, 55(9):4213, 1971.
- [134] GE Norman and STAROSTI.AN. Insufficiency of classical description of a nondegenerate dense plasma. *High Temp.*, 6(3):394, 1968.
- [135] D. L. Oatley, L. Llenas, N. H. M. Aljohani, P. M. Williams, X. Martinez-Llado, M. Rovira, and J. de Pablo. Investigation of the dielectric properties of nanofiltration membranes. *Desalin.*, 315(SI):100–106, 2013.
- [136] JP Osegovic and MD Max. Compound clathrate hydrate on Titan’s surface. *J. Geophys. Res. - Planets*, 110(E8), 2005.

- [137] Michael Patra, Marja T. Hyvonen, Emma Falck, Mohsen Sabouri-Ghomi, Ilpo Vattulainen, and Mikko Karttunen. Long-range interactions and parallel scalability in molecular simulations. *Comput. Phys. Commun.*, 176(1):14–22, 2007.
- [138] JW Perram, HG Petersen, and SW Deleeuw. An algorithm for the simulation of condensed matter which grows as the  $3/2$  power of the number of particles. *Mol. Phys.*, 65(4):875–893, 1988.
- [139] H. G. Petersen. Accuracy and efficiency of the particle mesh ewald method. *The Journal of Chemical Physics*, 103(9):3668–3679, 1995.
- [140] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kalé, and K. Schulten. Scalable molecular dynamics with namd. *J. Comput. Chem.*, 26(16):1781–1802, 2005.
- [141] E. L. Pollock and B. J. Alder. Frequency-dependent dielectric response in polar liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 46:950, 1981.
- [142] EL Pollock and J Glosli. Comments on P(3)M, FMM, and the Ewald method for large periodic coulombic systems. *Comput. Phys. Commun.*, 95(2-3):93–110, 1996.
- [143] J. Py. Etude de clathrates de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> par dynamique moléculaire. stage TER, Université de Franche-Comté, 2009.
- [144] JD Ramshaw. Existence of dielectric-constant in rigid-dipole fluids - functional-derivative approach. *J. Chem. Phys.*, 66(7):3134–3138, 1977.
- [145] D. C. Rapaport. *The art of Molecular Dynamics simulation*. Cambridge University Press, 2 edition, 2004.
- [146] A Redlack and J Grindlay. Electrostatic potential in a finite ionic crystal. *Can. J. Phys.*, 50(22):2815, 1972.
- [147] A Redlack and J Grindlay. Coulombic potential lattice sums. *J. Phys. Chem. Solids*, 36(2):73–82, 1975.
- [148] G. Roepstorff. *Path Integral Approach to Quantum Physics*. Springer, Berlin, 1994.
- [149] FJ Rogers. Statistical-mechanics of Coulomb gases of arbitrary charge. *Phys. Rev. A*, 10(6):2441–2456, 1974.
- [150] FJ Rogers. The activity expansion model of the hydrogen equation of state. *High. Pres. Res.*, 16(5-6):359–369, 2000.
- [151] FJ Rogers and A Nayfonov. Updated and expanded OPAL equation-of-state tables: Implications for helioseismology. *Astrophys. J.*, 576(2, 1):1064–1074, 2002.
- [152] J Rottler and AC Maggs. Local molecular dynamics with Coulombic interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 93(17), 2004.
- [153] C Sagui and T Darden. Multigrid methods for classical molecular dynamics simulations of biomolecules. *J. Chem. Phys.*, 114(15):6578–6591, 2001.
- [154] C. Sagui and T. A. Darden. Molecular dynamics simulations of biomolecules: long-range electrostatics effects. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 28:155–179, 1999.
- [155] MN Saha. Ionization in the solar chromosphere. *Philos. Mag.*, 40(238, 6TH SERIES):472–488, 1920.
- [156] L. Saiz, E. Guàrdia, and J.-A. Padro. Dielectric properties of liquid ethanol. a computer simulation study. *J. Chem. Phys.*, 113:2814, 2000.
- [157] D Saumon and G Chabrier. Fluid hydrogen at high-density - the plasma phase-transition. *Phys. Rev. Lett.*, 62(20):2397–2400, 1989.
- [158] D Saumon and G Chabrier. Fluid hydrogen at high-density - pressure dissociation. *Phys. Rev. A*, 44(8):5122–5141, 1991.
- [159] D Saumon and G Chabrier. Fluid hydrogen at high-density - pressure ionization. *Phys. Rev. A*, 46(4):2084–2100, 1992.
- [160] J. C. Shelley and G. N. Patey. Boundary condition effects in simulations of water confined between planar walls. *Mol. Phys.*, 88:385–398, 1996.
- [161] Isaac Silvera. The insulator-metal transition in hydrogen. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107(29):12743–12744, 2010.

- [162] B. Simon. *Functional Integration and Quantum Physics*. (Academic, New York,, 1979.
- [163] E. D. Sloan and C. Koh. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Taylor and Francis LTD, 2007.
- [164] E. R. Smith. Electrostatic potentials in systems periodic in one, two, and three dimensions. *J. Chem. Phys.*, 128(17), 2008.
- [165] E. R. Smith and J. W. Perram. Evaluation of lattice sums in disordered ionic systems. In J. W. Perram, editor, *The physics of superionic conductors and electrode materials*, pages 57–78, 1983.
- [166] ER Smith. Electrostatic energy in ionic-crystals. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 375(1763):475–505, 1981.
- [167] ER Smith. Calculating the pressure in simulations using periodic boundary-conditions. *J. Stat. Phys.*, 77(1-2):449–472, 1994.
- [168] PE Smith, HD Blatt, and BM Pettitt. On the presence of rotational Ewald artifacts in the equilibrium and dynamical properties of a zwitterionic tetrapeptide in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, 101(19):3886–3890, 1997.
- [169] PE Smith and BM Pettitt. Ewald artifacts in liquid state molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 105(10):4289–4293, 1996.
- [170] W. Smith and T. Forester. Dlpoly 2: a general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *J. Mol. Graph.*, 14:136–141, 1996.
- [171] Chen Song and Ben Corry. Intrinsic Ion Selectivity of Narrow Hydrophobic Pores. *J. Phys. Chem. B*, 113(21):7642–7649, 2009.
- [172] R. Sperb and R. Strebel. An alternative to ewald sums part 3: Implementation of results. Technical report, ETH Research report 2000-02, 2000.
- [173] E Spohr. Effect of electrostatic boundary conditions and system size on the interfacial properties of water and aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 107(16):6342–6348, 1997.
- [174] M Stadele and RM Martin. Metallization of molecular hydrogen: Predictions from exact-exchange calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 84(26):6070–6073, 2000.
- [175] A. N. Starostin and V. C. Roerich. Bound states in nonideal plasmas: formulation of the partition function and application to the solar interior. *Plasma Sources Sci. & Technol.*, 15(3):410–415, 2006.
- [176] Harry A. Stern and Keith G. Calkins. On mesh-based ewald methods: Optimal parameters for two differentiation schemes. *J. Chem. Phys.*, 128(21):214106, 2008.
- [177] J. A. Stratton. *Electromagnetic theory*. IEEE Press, 2007.
- [178] S. J. Strickler. Electronic partition function paradox. *J. Chem. Educ.*, 43(7):364, 1966.
- [179] A Szymczyk and P Fievet. Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model. *J. Membr. Sci.*, 252(1-2):77–88, 2005.
- [180] C. Thomas. *Etude de la séquestration d’éléments volatils par des clathrates hydrates : Application aux atmosphères planétaires*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2009.
- [181] C. Thomas, O. Mousis, V. Ballenegger, and S. Picaud. Clathrate hydrates as a sink of noble gases in titan’s atmosphere. *Astron. Astrophys.*, 474(2):L17–L20, 2007.
- [182] C. Thomas, O. Mousis, S. Picaud, and V. Ballenegger. Variability of the methane trapping in martian subsurface clathrate hydrates. *Planet. Space Sci.*, 57(1):42–47, 2009.
- [183] C. Thomas, S. Picaud, V. Ballenegger, and O. Mousis. Sensitivity of predicted gas hydrate occupancies on treatment of intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, 132(10):104510, 2010.
- [184] C. Thomas, S. Picaud, O. Mousis, and V. Ballenegger. A theoretical investigation into the trapping of noble gases by clathrates on titan. *Planet. Space Sci.*, 56(12):1607–1617, 2008.
- [185] IG Tironi, R Sperb, PE Smith, and WF van Gunsteren. A generalized reaction field method for molecular-dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 102(13):5451–5459, 1995.
- [186] S. Tyagi, M. Suezem, M. Sega, M. Barbosa, S. S. Kantorovich, and C. Holm. An iterative, fast, linear-scaling method for computing induced charges on arbitrary dielectric boundaries. *J. Chem. Phys.*, 132(15), 2010.
- [187] J. H. van der Waals and J. C. Platteeuw. Clathrate solutions. *Adv. Chem. Phys.*, 1959.
- [188] V Vasilyev. Determination of the effective dielectric constant from the accurate solution of the Poisson equation. *J. Comput. Chem.*, 23(13):1254–1265, 2002.

- [189] Dong-Qing Wei, Lin Gao, Jiao Zhang, Li-Wei Yan, Jin-He Hu, Lang Chen, Zi-Zheng Gong, Yong-Xin Guo, and Yu Han. Role of dipole elongation in orientationally ordered liquids. *Phys. Rev. E*, 83(6, 1), 2011.
- [190] J. J. Weis and D. Levesque. Orientational order in high density dipolar hard sphere fluids. *J. Chem. Phys.*, 125(3), 2006.
- [191] E Wigner and HB Huntington. On the possibility of a metallic modification of hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 3(12):764–770, 1935.
- [192] J. Wong-ekkabut and M. Karttunen. Assessment of Common Simulation Protocols for Simulations of Nanopores, Membrane Proteins, and Channels. *J. Chem. Theory Comput.*, 8(8):2905–2911, 2012.
- [193] Dengfeng Yang, Qingzhi Liu, Hongman Li, and Congjie Gao. Molecular simulation of carbon nanotube membrane for Li<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> separation. *J. Membr. Sci.*, 444:327–331, 2013.
- [194] I.-C. Yeh and A. Wallqvist. On the proper calculation of electrostatic interactions in solid-supported bilayer systems. *J. Chem. Phys.*, 134:055109, 2011.
- [195] IC Yeh and ML Berkowitz. Ewald summation for systems with slab geometry. *J. Chem. Phys.*, 111(7):3155–3162, 1999.
- [196] H. Zhu, A. Ghoufi, A. Szymczyk, B. Balanec, and D. Morineau. Anomalous Dielectric Behavior of Nanoconfined Electrolytic Solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 109(10), 2012.
- [197] FH Zong and DM Ceperley. Path integral Monte Carlo calculation of electronic forces. *Phys. Rev. E*, 58(4):5123–5130, 1998.



# Liste de publications

*Publications dans des revues internationales avec comité de lecture*

1. The Ewald-Oseen extinction theorem and extinction lengths,  
V. C. Ballenegger and T. A. Weber,  
*Am. J. Phys.* **67**, 599–605 (1999)
2. Statistical mechanics of dipolar fluids: dielectric constant and sample shape,  
A. Alastuey and V. Ballenegger,  
*Physica A* **279**, 268–286 (2000)
3. Quantum Coulomb systems: some exact results in the atomic limit,  
V. Ballenegger and P. A. Martin,  
*Physica A* **306**, 59–67 (2002)
4. Quantum Mayer graphs for Coulomb systems and the analog of the Debye potential,  
V. Ballenegger, P. A. Martin, and A. Alastuey,  
*J. Stat. Phys.* **108**, 169–211 (2002)
5. Screened cluster expansions for partially ionized gases,  
A. Alastuey, V. Ballenegger, F. Cornu, and P. A. Martin,  
*J. Stat. Phys.* **113**, 455–503 (2003)
6. Local dielectric permittivity near an interface,  
V. Ballenegger and J. P. Hansen,  
*Europhys. Lett.* **63**, 381–387 (2003)
7. Onsager model for a variable dielectric permittivity near an interface,  
R. Finken, V. Ballenegger, and J. P. Hansen,  
*Mol. Phys.* **101**, 2559–2568 (2003)
8. Dielectric versus conductive behaviour in quantum gases: exact results for the hydrogen plasma,  
V. Ballenegger and P. A. Martin,  
*Physica A* **328**, 97–144 (2003)
9. Structure and dielectric properties of polar fluids with extended dipoles: results from numerical simulations,  
V. Ballenegger and J. P. Hansen,  
*Mol. Phys.* **102**, 599–609 (2004)
10. Dielectric permittivity profiles of confined polar fluids,  
V. Ballenegger and J. P. Hansen,  
*J. Chem. Phys.* **122**, 114711 (2005)
11. Molecular dynamics study of diffusion of formaldehyde in ice,  
V. Ballenegger, S. Picaud, and C. Toubin,  
*Chem. Phys. Lett.* **432** 78–83 (2006)

12. Clathrate hydrates as a sink of noble gases in Titan's atmosphere,  
C. Thomas, O. Mousis, V. Ballenegger, and S. Picaud,  
*Astron. Astrophys.* **474**, L17–L20 (2007)
13. The optimal P3M algorithm for computing electrostatic energies in periodic systems,  
V. Ballenegger, J. J. Cerda, O. Lenz, and C. Holm,  
*J. Chem. Phys.* **128**, 034109 (2008)
14. Exact results for thermodynamics of the hydrogen plasma: Low-temperature expansions  
beyond Saha theory,  
A. Alastuey, V. Ballenegger, F. Cornu, and P. A. Martin,  
*J. Stat. Phys.* **130**, 1119–1176 (2008)
15. P3M algorithm for dipolar interactions,  
J. J. Cerda, V. Ballenegger, O. Lenz, and C. Holm,  
*J. Chem. Phys.* **129**, 234104 (2008)
16. A theoretical investigation into the trapping of noble gases by clathrates on Titan,  
C. Thomas, S. Picaud, O. Mousis, and V. Ballenegger,  
*Planet. Space Sci.* **56**, 1607–1617 (2008)
17. Simulations of non-neutral slab systems with long-range electrostatic interactions in two-  
dimensional periodic boundary conditions,  
V. Ballenegger, A. Arnold, and J. J. Cerda,  
*J. Chem. Phys.* **131**, 094107 (2009)
18. Variability of the methane trapping in martian subsurface clathrate hydrates,  
C. Thomas, O. Mousis, S. Picaud, and V. Ballenegger,  
*Planet. Space Sci.* **57**, 42–47 (2009)
19. Clathration of volatiles in the solar nebula and implications for the origin of titan's atmos-  
phere,  
O. Mousis, J. I. Lunine, C. Thomas, M. Pasek, U. Marbaeuf, Y. Alibert, V. Ballenegger,  
D. Cordier, Y. Ellinger, F. Pauzat, and S. Picaud,  
*Astrophys. J.* **691**, 1780–1786 (2009)
20. Pressure of a Partially Ionized Hydrogen Gas: Numerical Results from Exact Low Tempera-  
ture Expansions,  
A. Alastuey and V. Ballenegger,  
*Contrib. Plasm. Phys.* **50**, 46–53 (2010)
21. Sensitivity of predicted gas hydrate occupancies on treatment of intermolecular interac-  
tions,  
C. Thomas, S. Picaud, V. Ballenegger, and O. Mousis,  
*J. Chem. Phys.* **132**, 104510 (2010)
22. Behavior of bulky ferrofluids in the diluted low-coupling regime: Theory and simulation,  
J. J. Cerda, E. Elfimova, V. Ballenegger, E. Krutikova, A. Ivanov, and C. Holm,  
*Phys. Rev. E* **81**, 011501 (2010)
23. Removal of spurious self-interactions in particle-mesh methods,  
V. Ballenegger, J. J. Cerda, and C. Holm,  
*Comput. Phys. Commun.* **182**, 1919–1923 (2011)
24. Semiflexible magnetic filaments near attractive flat surfaces: a Langevin dynamics study,  
P. A. Sanchez, J. J. Cerda, V. Ballenegger, T. Sintes, O. Piro, and C. Holm,  
*Soft Matter* **7**, 1809–1818 (2011)
25. Particle-particle particle-mesh method for dipolar interactions: On error estimates and  
efficiency of schemes with analytical differentiation and mesh interlacing,  
J. J. Cerda, V. Ballenegger, and C. Holm,  
*J. Chem. Phys.* **135**, 184110 (2011)

26. The divergent atomic partition function or how to assign correct statistical weights to bound states,  
V. Ballenegger,  
*Ann. Phys.* **524**, 103–105 (2012)
27. How to Convert SPME to P3M: Influence Functions and Error Estimates,  
V. Ballenegger, J. J. Cerda, and C. Holm,  
*J. Chem. Theory Comput.* **8**, 936–947 (2012)
28. Atomic Ionization and Molecular Dissociation in a Hydrogen Gas within the Physical Picture,  
A. Alastuey and V. Ballenegger,  
*Contrib. Plasm. Phys.* **52**, 95–99 (2012)
29. Thermodynamics of atomic and ionized hydrogen: Analytical results versus equation-of-state tables and Monte Carlo data,  
A. Alastuey and V. Ballenegger,  
*Phys. Rev. E* **86**, 066402 (2012)

*Publications dans des actes de conférences avec comité de lecture*

30. Dielectric constant and sample's shape in dipolar fluids,  
A. Alastuey and V. Ballenegger,  
*J. Phys. IV* **10**, 437–440 (2000)
31. Dipolar fluctuations in the bulk and at interfaces,  
V. Ballenegger, R. Blaak, and J. P. Hansen,  
*Lect. Notes Phys.* **704**, 45–63 (2006)
32. Exact asymptotic expansions for the thermodynamics of hydrogen gas in the Saha regime,  
A. Alastuey and V. Ballenegger,  
*J. Phys. A - Math. Theor.* **42**, 214031 (2009)
33. Study of the structure factor anisotropy and long range correlations of ferrofluids in the dilute low-coupling regime,  
J. J. Cerda, E. Elfimova, V. Ballenegger, E. Krutikova, A. Ivanov, and C. Holm,  
*J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1246–1253 (2011)



# Bref curriculum vitæ

## Vincent Ballenegger

Né le 3 janvier 1975 à Lausanne (Suisse), marié

Adresse professionnelle: Institut UTINAM, UMR-CNRS 6213  
Université de Franche-Comté  
16, route de Gray  
25030 Besançon Cedex  
Tél: 03 81 66 64 79  
Fax: 03 81 66 64 75  
Site web: <http://perso.utinam.cnrs.fr/~ballenegger>

## Formation et expérience professionnelle

- 1993 – 1998 Études en physique à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL).  
– année académique 1995–1996 à l'Université d'État d'Iowa, USA.  
– travail de diplôme (5 mois) à l'École Normale Supérieure de Lyon.
- mars 1998 **Diplôme d'ingénieur physicien EPFL**
- avril 2002 **Doctorat en physique théorique**, EPFL, Lausanne.
- 10.2002 – 9.2004 **Postdoctorat** au sein du groupe du professeur J.-P. Hansen  
à l'Université de Cambridge, Royaume-Uni
- 10.2004 – 1.2005 **Postdoctorat** au sein du groupe du professeur C. Holm  
à l'Institut Max-Planck pour le recherche sur les polymères, Mayence, Allemagne
- depuis fév. 2005 **Maître de conférences** à l'Université de Franche-Comté.

## Encadrement d'étudiants

- 2006-2009 Co-encadrement, à hauteur de 33%, de la thèse de C. Thomas  
sujet: *Etude de la séquestration d'éléments volatils par des clathrates hydrates: application aux atmosphères planétaires*
- janv. - juin 2008 Encadrement du stage TER (Travaux Encadrés de Recherche) de M. Vanotti et B. Wetzel, 1re année du master RMM (Réactivité Moléculaire et Matériaux)  
sujet: *Ions au voisinage d'une interface diélectrique plane: comparaison entre un calcul macroscopique et microscopique de la force d'attraction*
- janv. - juin 2009 Encadrement du stage TER de J. Py, 1re année du master RMM  
sujet: *Etude de clathrates de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> par Dynamique moléculaire*
- depuis sept. 2012 Co-encadrement, à hauteur de 50%, de la thèse de D. Wendland  
sujet: *Equation d'état du mélange hydrogène-hélium et application au Soleil*



# A. Théorème de Redlack et Grindlay dans le cas d'un système chargé

## Equivalence entre le potentiel intrinsèque (1.55) et le potentiel d'Ewald

Démontrons que la formule (1.55) pour le potentiel intrinsèque est équivalente à la formule d'Ewald. Comme  $\Phi_{\text{int}}(\mathbf{r})$  est une fonction périodique de période  $L$ , décomposons ce potentiel en série de Fourier

$$\Phi_{\text{int}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \hat{\Phi}_{\text{int}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}, \quad \mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3. \quad (\text{A.1})$$

où les coefficients de Fourier sont  $\hat{\Phi}_{\text{int}}(\mathbf{k}) = \int_{V_{\text{cell}}} d\mathbf{r} \Phi_{\text{int}}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ . De la définition (1.55), ces coefficients valent

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}_{\text{int}}(\mathbf{k}) &= \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \int_{V_{\text{cell}}} d\mathbf{x} \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} \sum_j q_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_j) + \frac{1}{V_{\text{cell}}} \mathbf{M} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} - \frac{1}{2V_{\text{cell}}} \boldsymbol{\theta} : \nabla \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} \right) \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \left( \sum_j q_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} + \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{0}} \left( \mathbf{M} \cdot i\mathbf{k} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\theta} : \mathbf{k}\mathbf{k} \right) \right). \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

On voit sur cette formule que la troncation par soustraction d'une densité volumique uniforme de moment dipolaire et quadripolaire n'influence que la valeur du coefficient  $\hat{\Phi}_{\text{int}}(\mathbf{k} = \mathbf{0})$  (résultat naturel pour une densité qui est uniforme sur tout l'espace). En se rappelant de (1.52) que  $\boldsymbol{\theta} : \mathbf{k}\mathbf{k} = \sum_i q_i (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{k})^2$ , il est facile de voir que  $\hat{\Phi}_{\text{int}}(\mathbf{0}) = 0$ , ce qui correspond à la propriété (1.5) du potentiel d'Ewald. On trouve ainsi

$$\hat{\Phi}_{\text{int}}(\mathbf{k}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \mathbf{k} = \mathbf{0} \\ \frac{4\pi}{k^2} \hat{\rho}(\mathbf{k}) & \text{sinon,} \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

où  $\hat{\rho}(\mathbf{k}) = \sum_j q_j \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$  est le facteur de structure du système. L'équation (A.3) est l'expression dans l'espace de Fourier du potentiel d'Ewald (1.57). Dans l'approche présentée ici, la nullité du coefficient de Fourier  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  du potentiel d'Ewald n'est pas une convention, mais la conséquence de la régularisation introduite dans la définition (1.55) du potentiel intrinsèque.

## Généralisation au cas d'un système chargé

Si la cellule élémentaire porte une charge globale  $Q_{\text{tot}} = \sum_i q_i \neq 0$ , la régularisation de la somme coulombienne (1.50) peut se faire en introduisant une décomposition similaire à (1.54)-(1.56), mais où il faut soustraire, en sus de la densité de moment dipolaire et quadripolaire, la densité uniforme de charge  $Q_{\text{tot}}/V_{\text{cell}}$ . Comme indiqué à la page 50, l'origine du système de coordonnées est fixé au milieu de la cellule primitive, de sorte que le moment dipolaire  $\mathbf{M} =$

$\sum_i q_i \mathbf{r}_i$  a une valeur bien définie. Définissons les potentiels intrinsèque et extrinsèque par

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{int}}(\mathbf{r}) = & \lim_{V \rightarrow \infty} \sum_{\mathbf{m}L \in V} \left( \sum_{j=1}^N q_j \frac{1}{|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{m}L)|} \right. \\ & - \frac{Q_{\text{tot}}}{V_{\text{cell}}} \int_{V_{\text{cell}}} d\mathbf{x} \frac{1}{|\mathbf{r} - (\mathbf{x} + \mathbf{m}L)|} + \frac{1}{2V_{\text{cell}}} \boldsymbol{\theta}_{\text{bg}} : \int_{V_{\text{cell}}} d\mathbf{x} \nabla \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - (\mathbf{x} + \mathbf{m}L)|} \\ & \left. + \frac{1}{V_{\text{cell}}} \mathbf{M} \cdot \int_{V_{\text{cell}}} d\mathbf{x} \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - (\mathbf{x} + \mathbf{m}L)|} - \frac{1}{2V_{\text{cell}}} \boldsymbol{\theta} : \int_{V_{\text{cell}}} d\mathbf{x} \nabla \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - (\mathbf{x} + \mathbf{m}L)|} \right) \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{ext}}^{(S)}(\mathbf{r}) = & \lim_{V \rightarrow \infty} \left( \frac{Q_{\text{tot}}}{V_{\text{cell}}} \int_V d\mathbf{x} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} - \frac{1}{2V_{\text{cell}}} \boldsymbol{\theta}_{\text{bg}} : \int_V d\mathbf{x} \nabla \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} \right. \\ & \left. - \frac{1}{V_{\text{cell}}} \mathbf{M} \cdot \int_V d\mathbf{x} \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} + \frac{1}{2V_{\text{cell}}} \boldsymbol{\theta} : \int_V d\mathbf{x} \nabla \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} \right). \quad (\text{A.5}) \end{aligned}$$

où  $\boldsymbol{\theta}_{\text{bg}} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} Q_{\text{tot}} \int_{V_{\text{cell}}} \mathbf{x} \mathbf{x} d\mathbf{x}$  est la densité volumique de moment quadripolaire correspondant à la densité de charge  $Q_{\text{tot}}$  répartie uniformément dans  $V_{\text{cell}}$ . Le premier terme de la troncature dans (A.4), qui sert à soustraire l'interaction charge-charge, a comme effet collatéral de soustraire également une interaction charge-quadripôle (car la distribution uniforme de charge dans  $V_{\text{cell}}$  porte un moment quadripolaire  $\boldsymbol{\theta}_{\text{bg}}$  non nul), interaction qui n'est pas présente dans la somme coulombienne. Le terme en  $\boldsymbol{\theta}_{\text{bg}}$  a ainsi été ajouté à la troncature dans (A.4) pour que celle-ci soustraie correctement les contributions asymptotiques non absolument intégrables présentes dans la somme coulombienne (1.50). Les termes faisant intervenir  $Q_{\text{tot}}$  et  $\boldsymbol{\theta}_{\text{bg}}$  sont naturellement nuls si la cellule élémentaire est globalement neutre.

Le potentiel intrinsèque  $\Phi_{\text{int}}(\mathbf{r})$ , qui est une fonction périodique, peut à nouveau se calculer aisément dans l'espace de Fourier. Les coefficients  $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$  ne sont pas affectés par la troncature, et sont toujours donné par le résultat (A.3). Pour le coefficient  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ , on trouve, en utilisant la représentation de Fourier  $1/|\mathbf{r} - (\mathbf{x} + \mathbf{m}L)| = (2\pi)^{-3} \int d\mathbf{k} (4\pi/k^2) \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - (\mathbf{x} + \mathbf{m}L)))$  et en posant  $\boldsymbol{\theta}^* = \boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}_{\text{bg}}$ ,

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}_{\text{int}}(\mathbf{0}) &= \int_{V_{\text{cell}}} d\mathbf{r} \Phi_{\text{int}}(\mathbf{r}) \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \int_{V_{\text{cell}}} d\mathbf{x} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{x})} \frac{4\pi}{k^2} \left( \sum_j q_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_j) - \frac{Q_{\text{tot}}}{V_{\text{cell}}} + \frac{1}{V_{\text{cell}}} \mathbf{M} \cdot i\mathbf{k} + \frac{1}{2V_{\text{cell}}} \boldsymbol{\theta}^* : \mathbf{k}\mathbf{k} \right) \\ &= \lim_{k \rightarrow 0} \int_{V_{\text{cell}}} d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \frac{4\pi}{k^2} \left( \sum_j q_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_j) - \frac{Q_{\text{tot}}}{V_{\text{cell}}} + \frac{1}{V_{\text{cell}}} \mathbf{M} \cdot i\mathbf{k} + \frac{1}{2V_{\text{cell}}} \boldsymbol{\theta}^* : \mathbf{k}\mathbf{k} \right) \\ &= \lim_{k \rightarrow 0} \frac{4\pi}{k^2} \left( \sum_j q_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} - \left( \frac{Q_{\text{tot}}}{V_{\text{cell}}} + \frac{1}{V_{\text{cell}}} \mathbf{M} \cdot i\mathbf{k} + \frac{1}{2V_{\text{cell}}} \boldsymbol{\theta}^* : \mathbf{k}\mathbf{k} \right) \int_{V_{\text{cell}}} d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \right) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

où l'on a utilisé, à la dernière ligne,  $\int_{V_{\text{cell}}} \mathbf{x} d\mathbf{x} = 0$  et la définition de  $\boldsymbol{\theta}^*$ . Le potentiel intrinsèque est donc toujours donné par (A.3), c'est-à-dire par le potentiel d'Ewald.

Le potentiel extrinsèque (A.5) peut être calculé de manière similaire à l'expression (1.58) valable dans le cas d'une charge totale nulle. Le terme additionnel en  $Q_{\text{tot}}$  fait intervenir l'intégrale

$I_V(\mathbf{r})$ , déjà définie en (1.59),

$$I_V(\mathbf{r}) = \int_V d\mathbf{x} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} = \int_V d\mathbf{x} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (-\mathbf{r} \cdot \nabla)^n \frac{1}{|\mathbf{x}|} \quad (\text{A.7})$$

Lorsque  $n > 1$ , la singularité en  $\mathbf{x} = \mathbf{0}$  dans le membre de droite peut être évitée en convertissant l'intégrale sur le volume en une intégrale sur la surface  $S$  de  $V$ . Dans la limite  $V \rightarrow \infty$ , tous les termes avec  $n \geq 3$  tendent vers 0. Le terme  $n = 0$  est divergent dans cette limite, mais comme il ne dépend pas de  $\mathbf{r}$ , on peut convenir de régulariser la somme (1.35) en laissant tomber ce terme constant divergent (la contribution de ce terme au potentiel extrinsèque ne dépend de toute façon pas des positions des charges dans la cellule élémentaire).<sup>1</sup> La contribution du terme  $n = 1$  est nulle si la surface est paire. Il reste alors

$$I_V(\mathbf{r}) \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{x} (\mathbf{r} \cdot \nabla)^2 \frac{1}{|\mathbf{x}|} = \frac{1}{2} \mathbf{r} \cdot \mathbf{J}^{(S)} \cdot \mathbf{r} \quad (\text{A.8})$$

où  $\mathbf{J}^{(S)}$  est défini en (1.43). Remarquer que ce résultat est cohérent avec (1.61). On obtient ainsi

$$\boxed{\Phi_{\text{ext}}^{(S)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \frac{Q_{\text{tot}}}{V_{\text{cell}}} \mathbf{r} \cdot \mathbf{J}^{(S)} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{V_{\text{cell}}} \mathbf{M} \cdot \mathbf{J}^{(S)} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2V_{\text{cell}}} (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}_{\text{bg}}) : \mathbf{J}^{(S)}} \quad (\text{A.9})$$

où les moments quadripolaires  $\boldsymbol{\theta}$  et  $\boldsymbol{\theta}_{\text{bg}}$  sont définis en (1.52) et (A.4). Cette formule pour le potentiel extrinsèque est valable pour toute forme d'échantillon paire, la cellule élémentaire pouvant porter une charge totale non nulle. On rappelle que le moment dipolaire et quadripolaire apparaissant dans (A.10) doivent être calculés en plaçant l'origine des coordonnées au centre de la cellule élémentaire.

Le gradient du potentiel (A.10) donne lieu à un champ électrique dans la boîte de simulation qui est donné par

$$\boxed{\mathbf{E}_{\text{ext}}^{(S)}(\mathbf{r}) = -\nabla \Phi_{\text{ext}}^{(S)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \frac{Q_{\text{tot}}}{V_{\text{cell}}} \mathbf{r} \cdot \mathbf{J}^{(S)} + \frac{1}{V_{\text{cell}}} \mathbf{M} \cdot \mathbf{J}^{(S)}} \quad (\text{A.10})$$

où le dernier terme s'identifie avec le champ de dépolarisation (1.42).

---

1. Cette manière de régulariser la somme coulombienne (1.1) dans le cas d'un système chargé est celle adoptée en particulier dans l'article [86]. Elle conduit à des résultats cohérents avec la régularisation utilisée dans un système chargé avec périodicité en deux dimensions [121, 23].



## B. Formule de Kirkwood-Fröhlich

La formule de Kirkwood-Fröhlich (3.1) n'est souvent donnée dans la littérature que dans le cas d'une sphère [75]. Nous en proposons ici une démonstration simple valable dans le cas général d'un échantillon diélectrique de forme ellipsoïdale quelconque.

### B.1 Rappel: ellipsoïde diélectrique dans un champ uniforme

Supposons qu'on place une ellipsoïde diélectrique, de constante diélectrique  $\epsilon$ , dans un milieu infiniment étendu de constante diélectrique  $\epsilon'$  dans lequel régnait initialement un champ électrique uniforme  $\mathbf{E}'$ . Quel est le champ macroscopique  $\mathbf{E}$  régnant dans l'ellipsoïde? Ce problème classique d'électrostatique macroscopique a une solution bien connue [177], que nous rappelons ici.

Pour un échantillon diélectrique ellipsoïdal (demi-grands axes  $a_x$ ,  $a_y$  et  $a_z$ ), il se trouve que le champ  $\mathbf{E}$  est uniforme (mais pas orienté en général dans la même direction que  $\mathbf{E}'$ ). Comme le champ  $\mathbf{E}'$  peut être décomposé en ses composantes selon les directions principales  $x$ ,  $y$  et  $z$  de l'ellipsoïde, il suffit de considérer le cas d'un champ  $E'$  orienté selon une direction principale  $\mathbf{e}_\alpha$  de l'ellipsoïde ( $\alpha = x, y$  ou  $z$ ). Le champ macroscopique  $E$  est alors colinéaire et de même sens que  $E'$ , et son intensité vaut (voir [177], p. 213)

$$E = E' \frac{\epsilon'}{\epsilon' + (\epsilon - \epsilon')A_\alpha} \quad (\text{B.1})$$

où

$$A_\alpha = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^\infty \frac{1}{x + a_\alpha^2} \frac{1}{[(x + a_x^2)(x + a_y^2)(x + a_z^2)]^{1/2}} dx. \quad (\text{B.2})$$

L'intégrale elliptique de 2e espèce apparaissant dans (B.2) ne peut pas être calculée dans le cas général, mais il est facile d'établir que  $A_x + A_y + A_z = 1$ . Par symétrie,  $A_x = A_y = A_z = 1/3$  dans le cas d'une sphère;  $A_x = A_y = 1/2$ ,  $A_z = 0$  dans le cas d'un cylindre (limite  $a_z \rightarrow \infty$ ); et  $A_x = A_y = 0$ ,  $A_z = 1$  dans le cas d'une plaque (limite  $a_x, a_y \rightarrow \infty$ ).

Le cas  $\epsilon = 1$  correspond à une cavité ellipsoïdale dans le milieu  $\epsilon'$ , et (B.1) fournit alors l'expression du champ de cavité

$$E_{\text{cav}} = E' \frac{\epsilon'}{\epsilon' + (1 - \epsilon')A_\alpha}. \quad (\text{B.3})$$

On peut déduire également de (B.1) l'expression du champ de dépolarisation dans une ellipsoïde uniformément polarisée

$$E_{\text{dep}} = -4\pi \frac{A_\alpha}{\epsilon' + (1 - \epsilon')A_\alpha} P. \quad (\text{B.4})$$

où  $P = (\epsilon - 1)/(4\pi)E$  est la densité volumique de moment dipolaire. Il est aisé de vérifier que ces champs satisfont à l'équation

$$E = E_{\text{cav}} + E_{\text{dep}} \quad (\text{B.5})$$

comme il se doit.

## B.2 Formule de Kirkwood-Fröhlich

La formule de Kirkwood-Fröhlich est une expression pour la constante diélectrique  $\epsilon$  d'un milieu diélectrique, constante qui donne, par définition, la relation dans le régime linéaire entre la polarisation induite  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  au point  $\mathbf{r}$  et le champ macroscopique  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  régnant en ce point:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (\text{B.6})$$

Considérons un échantillon diélectrique de volume  $V$  de forme ellipsoïdale entouré d'un milieu de constante diélectrique  $\epsilon'$  (voir § B.1). Un champ électrique, créé par des charges extérieures, est appliqué sur le système. Ce champ a pour intensité  $E'$  dans le milieu de constante diélectrique  $\epsilon'$  et il est supposé uniforme loin du volume  $V$  et dirigé dans une direction principale  $\mathbf{e}_\alpha$  de l'ellipsoïde ( $\alpha = x, y$  ou  $z$ ). Le champ macroscopique  $E$  dans l'ellipsoïde (dont la taille est supposée suffisamment grande pour que l'électrostatique macroscopique s'applique) est uniforme et est donné par l'expression (B.1).

La polarisation induite dans l'échantillon peut s'écrire comme  $P = \langle M_\alpha \rangle_{E'} / V$  où  $M_\alpha$  est la composante dans la direction  $\mathbf{e}_\alpha$  du moment dipolaire total de l'échantillon et la moyenne statistique est calculée en présence du champ extérieur  $E'$ . Comme la matière dans le volume  $V$  se couple au champ de cavité  $E_{\text{cav}}$  [eq. (B.3)] via l'énergie d'interaction  $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}_{\text{cav}}$ , la polarisation induite est donnée, selon la mécanique statistique classique, par

$$P = \frac{\langle M_\alpha \rangle_{E'}}{V} = \frac{1}{V} \frac{\int M_\alpha \exp[-\beta(U_{\epsilon'}(\Omega) - M_\alpha E_{\text{cav}})] d\Omega}{\int \exp[-\beta(U_{\epsilon'}(\Omega) - M_\alpha E_{\text{cav}})] d\Omega} \quad (\text{B.7})$$

où les intégrales portent sur toutes les configurations  $\Omega$  du système. L'énergie  $U_{\epsilon'}(\Omega)$  de l'échantillon diélectrique est naturellement sensible à la constante diélectrique  $\epsilon'$  du milieu extérieur. En réponse linéaire par rapport au champ extérieur  $E'$ , on a

$$P = \frac{\beta}{V} \langle M_\alpha^2 \rangle E_{\text{cav}} + \mathcal{O}(E'^2) \quad (\text{B.8})$$

où la moyenne est calculée en l'absence de champ extérieur et où l'on a supposé que  $\langle M_\alpha \rangle = 0$  (absence de polarisation spontanée). En combinant (B.6) et (B.8), on obtient la formule de Kirkwood-Fröhlich

$$(\epsilon - 1) \frac{E}{E_{\text{cav}}} = 4\pi\beta \frac{\langle M_\alpha^2 \rangle}{V} \quad (\text{B.9})$$

qui relie la constante diélectrique aux fluctuations  $\langle M_\alpha^2 \rangle$  du moment dipolaire total  $\mathbf{M}$  de l'échantillon. En insérant les expressions explicites du champ macroscopique et du champ de cavité (voir § B.1), on obtient l'expression générale

$$\frac{(\epsilon - 1)(\epsilon' + (1 - \epsilon')A_\alpha)}{(\epsilon' + (\epsilon - \epsilon')A_\alpha)} = 4\pi\beta \frac{\langle M_\alpha^2 \rangle}{V}, \quad (\text{B.10})$$

de la formule de Kirkwood-Fröhlich pour un échantillon diélectrique de forme ellipsoïdale quelconque. Des cas limites intéressants de cette formule sont:

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon' + 1)}{2\epsilon' + \epsilon} = \frac{4\pi\beta}{3} \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle}{V} \quad (\text{échantillon sphérique})$$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} = 4\pi\beta \frac{\langle (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_\alpha)^2 \rangle}{V} \quad (\text{plaque, } \mathbf{e}_\alpha \perp \text{ à la surface}) \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{(\epsilon - 1)(\epsilon' + 1)}{\epsilon' + \epsilon} = 4\pi\beta \frac{\langle (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_\alpha)^2 \rangle}{V} \quad (\text{cylindre, } \mathbf{e}_\alpha \perp \text{ à l'axe}) \quad (\text{B.12})$$

$$\epsilon - 1 = 4\pi\beta \frac{\langle (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_\alpha)^2 \rangle}{V} \quad (\text{plaque ou cylindre, } \mathbf{e}_\alpha \parallel \text{ à la surface ou à l'axe}).$$

# Annexe bibliographique

- 1 Exact results for thermodynamics of the hydrogen plasma : Low-temperature Expansions Beyond Saha Theory  
*J. Stat. Phys.* **130** : 1119 (2008) . . . . .  $\mathcal{A}$ -3
- 2 Thermodynamics of atomic and ionized hydrogen : Analytical results versus equation-of-state tables and Monte Carlo data  
*Phys. Rev. E* **86**, 066402 (2012) . . . . .  $\mathcal{A}$ -61
- 3 Atomic Ionization and Molecular Dissociation in a Hydrogen Gas within the Physical Picture  
*Contrib. Plasma Phys.* **52**, No. 1, 95 – 99 (2012) . . . . .  $\mathcal{A}$ -81
- 4 Structure and dielectric properties of polar fluids with extended dipoles : results from numerical simulations  
*Mol. Phys.* **102**, 599–609 (2004) . . . . .  $\mathcal{A}$ -86
- 5 Dielectric permittivity profiles of confined polar fluids  
*J. Chem. Phys.* **122**, 114711 (2005) . . . . .  $\mathcal{A}$ -97
- 6 Simulations of non-neutral slab systems with long-range electrostatic interactions in two-dimensional periodic boundary conditions  
*J. Chem. Phys.* **131**, 094107 (2009) . . . . .  $\mathcal{A}$ -107
- 7 Removal of spurious self-interactions in particle–mesh methods  
*Comput. Phys. Commun.* **182** : 1919–1923 (2011) . . . . .  $\mathcal{A}$ -117
- 8 How to Convert SPME to P3M : Influence Functions and Error Estimates  
*J. Chem. Theory Comput.* **8** : 936–947 (2012) . . . . .  $\mathcal{A}$ -122
- 9 Molecular dynamics study of diffusion of formaldehyde in ice  
*Chem. Phys. Lett.* **432** : 78–83 (2006) . . . . .  $\mathcal{A}$ -134
- 10 A theoretical investigation into the trapping of noble gases by clathrates on Titan  
*Planet. Space Sci.* **56** : 1607–1617 (2008) . . . . .  $\mathcal{A}$ -140