Agrégation Marocaine de Mathématiques

Épreuve de Modélisation et Calcul Scientifique

Session 2026

Configuration géométrique des atomes

Résumé : Dans ce texte, on cherche à déterminer la configuration géométrique de N atomes formant une molécule d'énergie minimale. Le problème se ramène à rechercher le minimum global d'une fonction à $3N$ paramètres réels. Les méthodes de descente sont en particulier introduites et testées pour différentes valeurs de N.

Mots clefs : optimisation, algorithme de gradient

► *Il est rappelé que le jury n'exige pas une compréhension exhaustive du texte. Vous êtes laissé(e) libre d'organiser votre discussion comme vous l'entendez. Des suggestions de développement, largement indépendantes les unes des autres, vous sont proposées en fin de texte. Vous n'êtes pas tenu(e) de les suivre. Il vous est conseillé de mettre en lumière vos connaissances à partir du fil conducteur constitué par le texte. Le jury appréciera que la discussion soit accompagnée d'exemples traités sur ordinateur.*

1. Le problème de Lennard Jones de taille N

Les problèmes de conformation consistent à trouver les coordonnées spatiales de N atomes formant une molécule d'énergie minimale. Ils possèdent de nombreuses applications en biochimie, par exemple, pour le développement de nouveaux agents anti-cancéreux ou encore la construction d'enzymes destinées à détruire les déchets toxiques.

Dans le cas du problème de Lennard Jones de taille N (en abrégé, problème LJ_N), la force d'interaction entre deux atomes identiques distants d'une longueur r est supposée issue d'un potentiel radial dit de Van der Waals s'écrivant sous forme adimensionnée :

$$V(r) = \frac{1}{r^{12}} - \frac{2}{r^6} \tag{1}$$

La forme de ce potentiel joue un rôle important pour représenter de nombreuses molécules complexes comme les protéines ou des métaux comme l'or à basse température.

Lorsqu'une molécule est constituée de N atomes situés aux positions $(X_1, ..., X_N) \in \mathbb{R}^{3^N}$, son énergie potentielle totale est par définition égale à

$$LJ_N(X_1, ...X_N) = \sum_{i<j} V(||X_i - X_j||) \tag{2}$$

On peut alors montrer que la configuration la plus stable de la molécule correpond à un minimum global d'énergie potentielle. L'existence de ce dernier est assurée par la proposition suivante :

Proposition 1. *Pour tout entier N supérieur ou égal à 2, la fonction LJ_N admet au moins un minimum global $X^* = (X_1^*, ...X_N^*)$ sur $\mathbb{R}^{3N}$, c'est à dire tel que :*

$$\forall X = (X_1, ..., X_N) \in \mathbb{R}^{3N}, \quad LJ_N(X^*) \leq LJ_N(X)$$

Pour une paire d'atomes, la fonction LJ_2 a une forme simple (voir Figure 1) possédant une valeur minimale égale à -1 obtenue pour deux atomes distants d'une longueur unité : $||X_2 - X_1|| = 1$. De même, les fonctions LJ_3 et LJ_4 possèdent une valeur minimale facilement déterminable. Lorsque $N > 4$, le problème de la recherche du minimum global de LJ_N devient beaucoup plus complexe. En effet, il est conjecturé que le nombre de minima locaux de LJ_N croit exponentiellement avec N. On peut par exemple montrer que LJ_7 en possède quatre et LJ_{55} plus de 10^{10}, à permutations, translations et rotations près.

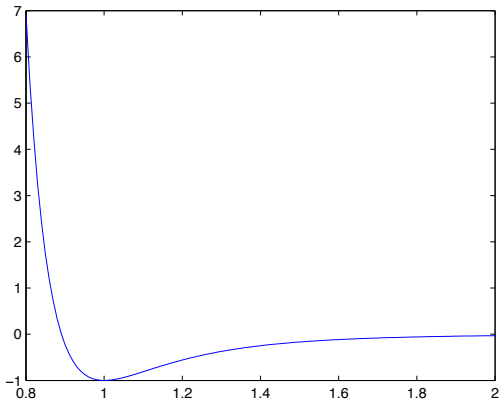

FIG. 1. Potentiel de Van der Waals $r \mapsto V(r)$

Les deux paragraphes suivants présentent deux familles de méthodes possibles pour la recherche des minimas d'une fonction réelle, de nature très différente. La première famille, appelée méthodes de descente, est bien adaptée à la détermination rapide et précise de minimas locaux tandis que la seconde famille, appelée méthodes de recuit simulé, est basée sur des tirages aléatoires et correspond à une recherche plus coûteuse et moins précise de minimas globaux.

2. Méthodes de descente

Afin de minimiser une fonction $f \in C^1(\mathbb{R}^m, \mathbb{R})$, le principe des méthodes de descente consiste à construire une suite $(x_n)_{n\in\mathbb{N}}$ à partir d'une donnée initiale x_0 par la relation de récurrence suivante :

$$x_{n+1} = x_n + \alpha_n d_n. \tag{3}$$

Dans cette expression, $d_n \in \mathbb{R}^n$ est appelée direction de descente au point x_n et $\alpha_n \in \mathbb{R}$ est un scalaire strictement positif permettant de réaliser une descente effective, à savoir tel que $f(x_{n+1}) < f(x_n)$. De manière générale, on peut montrer que si $\nabla_x f(x_n) \neq 0$, toute direction d

telle que $(d, \nabla_x f(x_n)) < 0$ est une direction de descente au point x_n, au sens où il existe un réel $\alpha > 0$ tel que $f(x_n + \alpha d) < f(x_n)$.

La méthode de la plus forte pente consiste à choisir la direction de descente dite du gradient :

$$d_n = -\nabla_x f(x_n). \tag{4}$$

Une fois choisie la direction de descente, le choix de α_n est ensuite effectué suivant un principe dit de recherche linéaire par rebroussement (backtracking en anglais). Celui-ci consiste à se donner une valeur initiale de α, notée α_{init} puis à faire décroitre α géométriquement avec une raison $\rho \in]0,1[$ jusqu'à ce que le point créé $x_{n+1} = x_n + \alpha d_n$ satisfasse une condition de descente satisfaisante. Il s'avère que la condition $f(x_{n+1}) < f(x_n)$ n'est pas suffisante pour assurer de bonnes propriétés de convergence de la suite. On lui préfère la condition suivante dite d'Armijo :

$$f(x_{n+1}) < f(x_n) + \beta(\alpha d, \nabla_x f(x_n)),$$

où β est un réel fixé dans $]0,1[$.

L'existence de la suite $(x_n)_{n\in\mathbb{N}}$ se déduit du résultat général suivant :

Proposition 2. *Soit $x_0 \in \mathbb{R}^n$, β dans $]0,1[$ et $f \in C^1(\mathbb{R}^m, \mathbb{R})$ telle que f possède un gradient non nulle et soit localement Lipschitzienne en x_0 (de constante de Lipshitz $\gamma > 0$). Alors, pour tout $d \in \mathbb{R}^n$ tel que $(d, \nabla_x f(x_0)) < 0$ on a*

$$f(x_0 + \alpha d) < f(x_0) + \beta(\alpha d, \nabla_x f(x_0)), \tag{5}$$

dès que

$$0 < \alpha < \frac{2(\beta - 1)(d, \nabla_x f(x_0))}{\gamma ||d||_2^2}. \tag{6}$$

On dispose alors du théorème suivant concernant le comportement de la suite $(x_n)_{n\in\mathbb{N}}$:

Théorème 1. *Soit $f \in C^1(\mathbb{R}^m, \mathbb{R})$ telle que f possède une fonction gradient globalement Lipschitzienne sur $\mathbb{R}^n$. Alors, la suite $(x_n)_{n\in\mathbb{N}}$ associée à une méthode de descente quelconque vérifie l'une des trois propriétés suivantes :*

- $\nabla_x f(x_n) = 0$ *pour n assez grand,*
- $\lim\limits_{n\to+\infty} f(x_n) = -\infty$,
- $\lim\limits_{n\to\infty} \left(\min(|(d_n, \nabla_x f(x_n))|, \frac{|(d_n, \nabla_x f(x_n))|}{||d_n||^2}) \right) = 0.$

En d'autres termes, soit un point critique de f est obtenu en un nombre fini d'étapes, soit la suite des itérés prend des valeurs suivant f tendant vers $-\infty$, soit la pente (ou la pente normalisée) le long de la direction de descente tend vers 0. En particulier, il n'est pas certain à ce stade que si la suite des itérés converge, ce soit vers un point critique. Cela est néanmoins le cas pour la méthode de la plus forte pente :

Corollaire 1. *Les hypothèses du théorème précédent sont conservées. La suite $(x_n)_{n\in\mathbb{N}}$ correspondant à la méthode de plus forte pente vérifie l'une des deux propriétés suivantes :*

- $\lim\limits_{n\to+\infty} f(x_n) = -\infty$

– $\lim_{n\to+\infty} \nabla_x f(x_n) = 0$

Même si la méthode de plus forte pente permet d'obtenir un résultat de convergence intéressant, il est parfois préférable d'avoir recours à d'autres stratégies pour le choix des directions de descente que celle du gradient pour approcher plus efficacement les minima locaux d'une fonction $f \in C^1(\mathbb{R}^m, \mathbb{R})$.

3. Méthode du recuit simulé

Le recuit simulé est une méthode stochastique, c'est à dire incluant des tirages aléatoires, qui consiste à construire une suite $(x_n)_{n\in\mathbb{N}}$ permettant d'approcher le minimum global de la fonction $f : \mathbb{R}^m \to \mathbb{R}$. Son principe est inspiré du procédé physique de recuit où la température d'un cristal est progressivement réduite par palliers afin d'amener celui-ci à sa structure d'énergie minimale. A température fixée, la probabilité que le système soit dans un état donné augmente lorsque l'énergie associée à cet état décroît. Ainsi, à faible température, les états de faible énergie sont de plus en plus probables. La traduction mathématique de ce procédé est la suivante :

– *Initialisation* : choix des paramètres initiaux $R > 0$ et $T > 0$ et tirage aléatoire de $x_0 \in \mathbb{R}^m$.
– *Itération n* : tirage aléatoire de $y \in B(x_n, R)$. Deux possibilités se présentent :

$$\begin{cases} \text{si } f(y) \leq f(x_n), \text{ alors } x_{n+1} = y \\ \text{si } f(y) > f(x_n), \text{ alors } x_{n+1} = y \text{ avec une probabilite } \exp(-\frac{f(y)-f(x_n)}{T}) \text{ et } x_n \text{ sinon.} \end{cases}$$

– *Actualisation des paramètres* : toutes les N itérations, $T \to \alpha T$ et $R \to \alpha R$ avec $\alpha \in]0,1[$.

Bien que ne possédant pas de justification mathématique réelle, la méthode du recuit simulé permet de résoudre de nombreux problèmes d'optimisation globale pour des fonctions non forcément régulières au prix cependant d'un nombre très élevé d'évaluations de celles ci.

4. Résolution du problème de Lennard Jones de taille N

4.1. *cas $N = 3$ et $N = 4$*

Les cas $N = 3$ et $N = 4$ peuvent être facilement résolus analytiquement. Il est néanmoins intéressant d'observer comment se comporte une méthode de descente en partant d'une configuration totalement aléatoire, en particulier afin de déterminer si la fonction LJ_N possède des minimas locaux.

La méthode de descente de la plus forte pente est donc initialisée par une configuration alétoire x_0 constituée de N atomes ($N = 3$ ou 4) placés dans l'hypercube $[0,1]^{3N}$ et est appliquée avec les valeurs de paramètres $\tau = 0.3$, $\beta = 10^{-4}$ et $\alpha_{init} = \dfrac{1}{||\nabla_x f(x_n)||}$.

Dans tous les cas, on observe une convergence de la suite (x_n) vers une configuration associée à la valeur théorique minimale de LJ_N, en l'occurence -3 et -6 pour $N = 3$ et $N = 4$ respectivement. Suivant la valeur initiale de x_0, la convergence est plus ou moins rapide : entre

20 et 100 itérations sont nécessaires environ pour avoir une bonne approximation du minimum global.

4.2. *cas* $5 \leq N \leq 20$

Lorsque $N > 4$, la méthode de descente ne permet pas d'obtenir dans tous les cas le minimum global de la fonction LJ_N en raison de la présence, de plus en plus nombreuse lorsque N croît, de minimas locaux de LJ_N. Un recours successif aux méthodes présentées aux paragraphes 2 et 3, à savoir dans l'ordre, la méthode du recuit simulé puis la méthode de descente de la plus forte pente, est nécessaire pour pouvoir approcher le minimum global de la fonction LJ_N en un temps raisonnable pour des valeurs de N allant jusqu'à 20 environ. On constate que ce procédé, initialisé par une configuration de départ choisie aléatoirement, permet d'obtenir une excellente approximation du minimum global de LJ_N au bout d'un nombre très limité de relances de l'algorithme (moins de 10). En effet, au vu de la nature stochastique de la méthode du recuit simulé, même avec un point initial inchangé, l'optimisation ne conduit pas forcément à la meilleure solution dans tous les cas.

La méthode exposée permet en particulier de retrouver la configuration géométrique classique de l'isocaèdre comme solution d'énergie minimale pour le problème LJ_{13} (voir Figure 2).

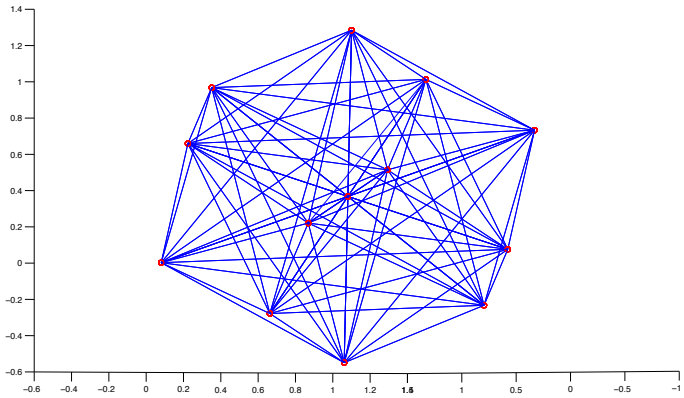

FIG. 2. La configuration d'énergie minimale pour $N = 13$: l'isocaèdre

Dans ce cas l'algorithme est initialisé avec 13 atomes placés aléatoirement dans l'hypercube $[0,1]^{39}$ et comporte les deux phases suivantes :

- Phase 1 (méthode du recuit simulé) On calcule $N_{max} = 20000$ itérations avec les paramètres initiaux $R = 0.2, T = 1$ et un facteur de décroissance géométrique $\alpha = 0.9$ de ceux-ci toutes les $N = 1000$ itérations.
- Phase 2 (méthode de descente de la plus forte pente) : on calcule 50 itérations avec les mêmes valeurs de paramètres qu'au paragraphe 4.1

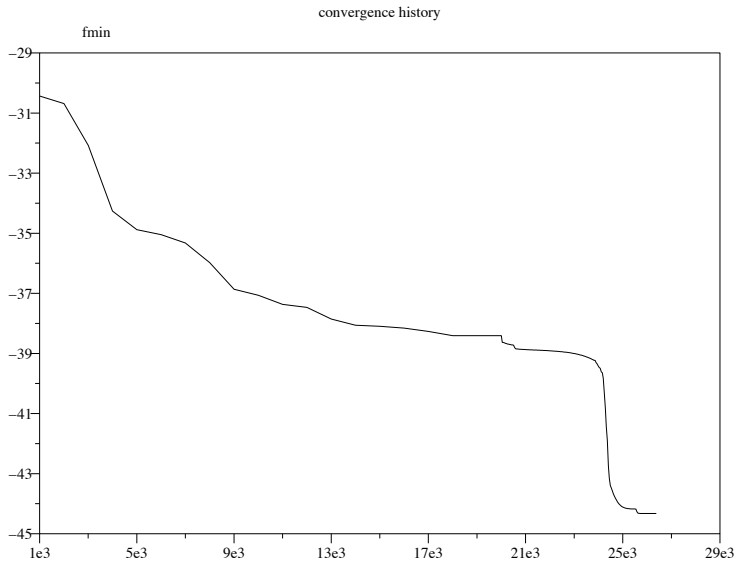

FIG. 3. Historique de convergence pour le problème LJ_{13}

Un exemple d'historique de convergence vers le minimum global est représenté sur la Figure 3 où les abscisses représentent le nombre d'évaluations de la fonction LJ_N et les ordonnées la valeur minimale couramment obtenue pour la fonction LJ_{13}.

Suggestions pour le développement

► *Soulignons qu'il s'agit d'un menu à la carte et que vous pouvez choisir d'étudier certains points, pas tous, pas nécessairement dans l'ordre, et de façon plus ou moins fouillée. Vous pouvez aussi vous poser d'autres questions que celles indiquées plus bas. Il est très vivement souhaité que vos investigations comportent une partie traitée sur ordinateur et, si possible, des représentations graphiques de vos résultats.*

- Démontrer la Proposition 1 et déterminer analytiquement tous les minimas globaux des fonctions LJ_3 et LJ_4.
- Démontrer les résultats théoriques relatifs aux méthodes de descente énoncés au paragraphe 2.
- Programmer la méthode de descente de la plus forte pente et l'appliquer à la résolution du problème LJ_3 et LJ_4 de la manière présentée au paragraphe 4.1.
- Programmer la méthode du recuit simulé et la coupler à la méthode de descente de la plus forte pente pour la résolution du problème LJ_N pour $N \leq 20$ de la manière présentée au paragraphe 4.2. Retrouver en particulier la configuration de l'isocaèdre comme solution globale du problème LJ_{13}. (valeur minimale de LJ_{13} de l'ordre de -44.3268).