Algorithmes de dynamique moléculaire symplectiques

Frédéric Legoll

12 Décembre 2001

Frédéric Legoll, Régis Monneau

Plan de l'exposé

– le "théorème ergodique"
– comment faire de la dynamique moléculaire à température constante
– construction d'algorithmes d'intégration
– algorithmes symplectiques

Soit une fonction $\Gamma(x)$, de $\mathbf{R}^{2M}$ dans $\mathbf{R}^{2M}$, continue et lipschitzienne.

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \Gamma(x) \\ x(t=0) &= x_0 \end{aligned}$$

Soient $(K_s(x))_{s=1,S}$ l'ensemble des quantités conservées par cette dynamique.

L'espace des phases est $\mathbf{R}^{2M}$. Le flot est

$$\begin{aligned} \Phi(\bullet, t) \,:\, \mathbf{R}^{2M} &\longrightarrow \mathbf{R}^{2M} \\ x_0 &\longmapsto x(t) \end{aligned}$$

Il vérifie

$$\partial_t \operatorname{Jac} \Phi(y,t) = [\operatorname{div} \Gamma\,(\Phi(y,t))] \operatorname{Jac} \Phi(y,t)$$

Une **mesure invariante** est par définition une mesure $d\mu$ qui s'écrit

$$d\mu = h(x,t)\,dx$$

où $h(x,t)$ est une fonction strictement positive vérifiant

$$\forall t \in \mathbf{R} \quad \forall \Delta_0 \subset \mathbf{R}^{2M} \qquad \int_{\Delta_0} h(x,0)\,dx = \int_{\Delta_t} h(x,t)\,dx$$

avec $\Delta_t = \Phi(\Delta_0, t)$.

On pose $w(x,t) = -\ln\, h(x,t)$. La mesure $d\mu$ est invariante ssi

$$\partial_t\, w + \Gamma.\nabla_x\, w \;=\; \operatorname{div}\Gamma \tag{1}$$

Alors

$$d\mu = e^{-w(x,t)}\,dx$$

Preuve : changer de variable dans le membre de droite :

$$\forall t \in \mathbf{R} \;\; \forall y \in \mathbf{R}^{2M} \qquad h(\Phi(y,t),t)\ \mathrm{Jac}\,\Phi(y,t) = h(y,0)$$

Soit un système dynamique sur une variable $x \in \mathbf{R}^{2M}$, qui possède un certain nombre d'invariants $(K_s(x))_{s=1,S}$.

$$\text{Pour} \quad x_0 \in \mathbf{R}^{2M} \quad \mathcal{Q}(x_0) = \{\ x \in \mathbf{R}^{2M} \quad | \quad \forall s \quad K_s(x) = K_s(x_0)\ \}$$

Par définition, ce système est dit **ergodique** si, pour presque toute condition initiale x_0, la trajectoire générée est dense dans $\mathcal{Q}(x_0)$.

On considère un système ergodique. On suppose que ce système admet une mesure invariante indépendante du temps $d\mu = e^{-w(x)}\,dx$. Soit $x(t)$ une trajectoire de C.I. x_0, et $A(x)$ une observable. Alors

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(x(t))\ dt \quad = \ < A >$$

où

$$< A > \ = \ \frac{1}{\mid \mathcal{Q}(x_0) \mid} \int_{\mathcal{Q}(x_0)} A(x)\, d\mu \qquad \text{et} \qquad \mid \mathcal{Q}(x_0) \mid = \int_{\mathcal{Q}(x_0)} d\mu$$

On pose

$$f(x) = e^{-w(x)} \prod_{s=1}^{S} \delta\left(K_s(x) - K_s(x_0)\right)$$

Alors

$$\mid \mathcal{Q}(x_0) \mid = \int_{\mathbf{R}^{2M}} f(x)\, dx \qquad \text{et} \qquad < A > \; = \; \frac{1}{\mid \mathcal{Q}(x_0) \mid} \int A(x)\, f(x)\, dx$$

La fonction $f(x)$ est la **fonction de distribution**. La probabilité que le système soit, à l'instant t, dans l'état x à dx près est

$$P = f(x)\, dx$$

On simule N particules dans un ensemble thermodynamique donné (NVE, NVT, etc). On veut calculer

$$\ll A \gg = \frac{1}{\tilde{\Omega}} \int_{\mathbf{R}^{6N}} A(r_i, p_i)\ \tilde{f}(r_i, p_i)\ d^N r_i\ d^N p_i$$

avec $\tilde{\Omega} = \int_{\mathbf{R}^{6N}} \tilde{f}(r_i, p_i)\ d^N r_i\ d^N p_i$. La fonction $\tilde{f}(r_i, p_i)$ est donnée par la physique :

$$\begin{aligned} \tilde{f}_{NVE} &= \delta\left(H(r_i, p_i) - E\right) \\ \tilde{f}_{NVT} &= e^{-\beta\, H(r_i, p_i)} \end{aligned}$$

Problème : trouver une dynamique admettant une fonction de distribution f qui soit exactement $\tilde{f}$.

Cas des **équations de Newton** (formulation hamiltonienne) :

$$\dot{r}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i}$$

$$H(r_i, p_i) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i} + U(r_i)$$

On a $\operatorname{div} \Gamma = 0$; la fonction $w(x,t) = 0$ convient dans (1),

$$d\mu \ = \ e^{-w(x)}\, dx \ = \ dx$$

est invariante et

$$f(r_i, p_i, t) = \delta\left(H(r_i, p_i) - E\right) = \tilde{f}_{NVE}$$

Donc **la dynamique hamiltonienne permet de calculer des moyennes thermo dans l'ensemble NVE**.

Equations de Nosé-Hoover :(généralisation possible)

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i} \qquad \dot{\xi} = \frac{p_\xi}{Q}$$

$$\dot{p}_i = F_i - \frac{p_\xi}{Q}\, p_i \qquad \dot{p}_\xi = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{m_i} - d\, N\, k_B\, T$$

Le couple (ξ, p_ξ) représente la position et l'impulsion d'une variable (fictive) additionelle, le thermostat, de masse Q, qui est couplé aux particules.

Au moins un invariant :

$$H' = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i} + U(r_i) + \frac{p_\xi^2}{2Q} + k_B\, T\, d\, N\, \xi$$

Mesure invariante :

$$\operatorname{div}\Gamma = -d\,N\,\dot{\xi} \qquad \text{donc} \quad w(x,t) = -d\,N\,\xi \quad \text{convient dans (1)}$$

$$d\mu \;=\; e^{-w(x)}\,dx \;=\; \exp\left(d\,N\,\xi\right)\; d^N r\, d^N p\, d\xi\, dp_\xi$$

Si pas d'autre invariants que H', la fonction de distribution est

$$f(x,t) = \delta(H'(x) - E)\;\exp\left(d\,N\,\xi\right)$$

La fonction de partition est

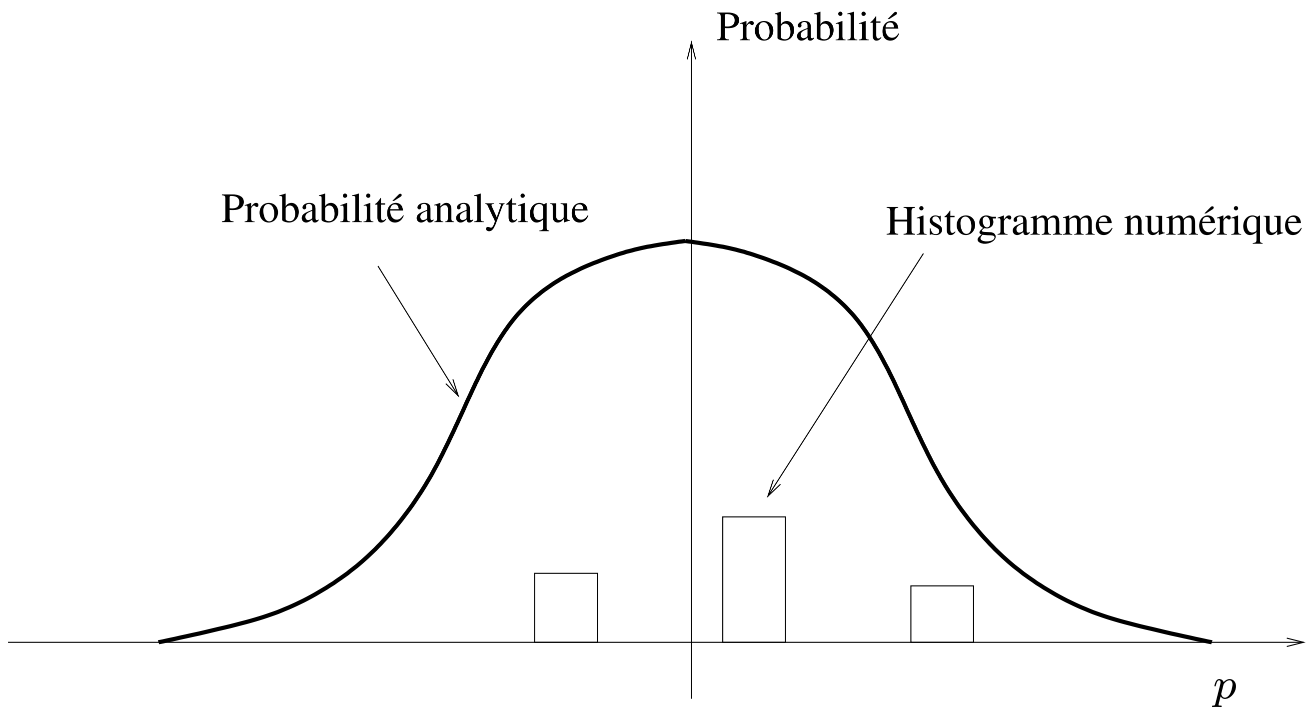
$$\begin{aligned} \mid \mathcal{Q}(x_0) \mid \;&=\; \int f(x)\,dx \\ &=\; \int \delta(H + \frac{p_\xi^2}{2Q} + k_B\,T\,d\,N\,\xi - E)\; e^{d\,N\,\xi}\; dr_i\, dp_i\, d\xi\, dp_\xi \end{aligned}$$

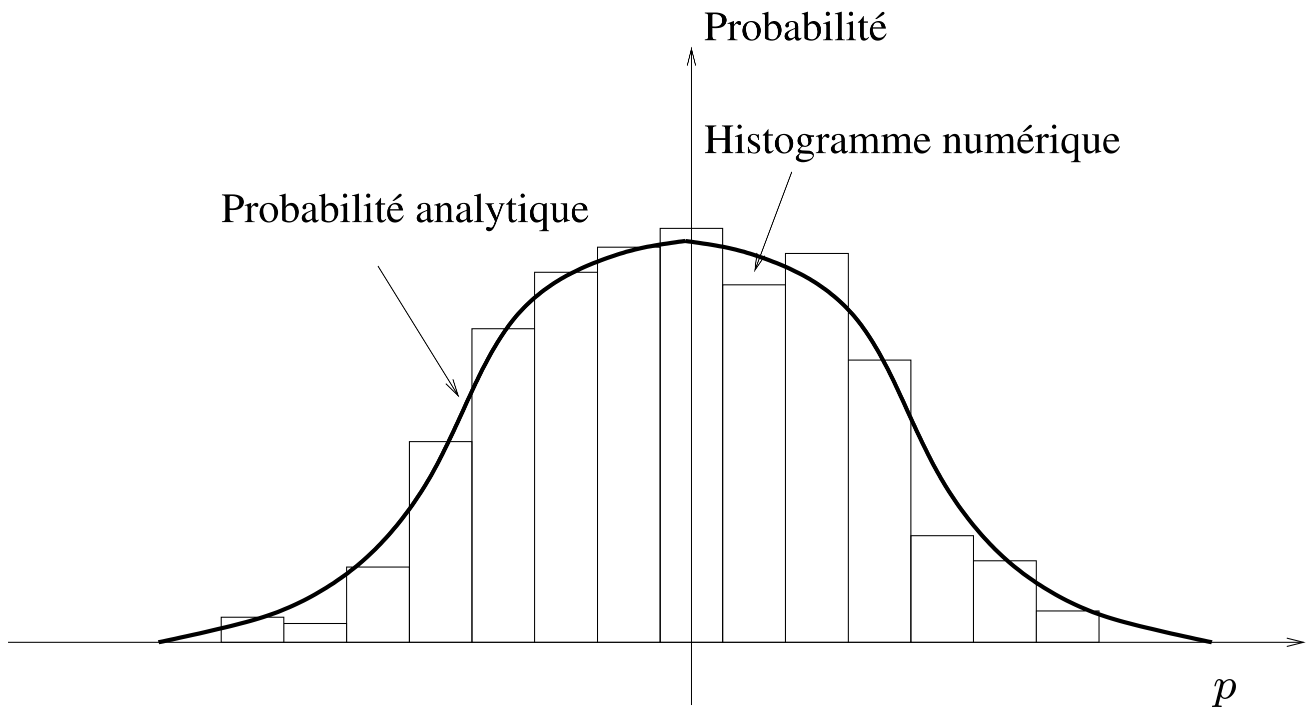
$$
\begin{aligned}
\mid \mathcal{Q}(x_0) \mid \quad & \propto \quad \int e^{\beta \left(E - H - \frac{p_\xi^2}{2Q} \right)} \, dr_i \, dp_i \, dp_\xi \\
& \propto \quad \int e^{-\beta H} \, dr_i \, dp_i
\end{aligned}
$$

Donc

$$
\begin{aligned}
< A > \quad & = \quad \frac{1}{\mid \mathcal{Q}(x_0) \mid} \int A(x) \, f(x) \, dx \\
& = \quad \frac{\int A(r_i, p_i) \; e^{-\beta H} \, dr_i \, dp_i}{\int e^{-\beta H} \, dr_i \, dp_i}
\end{aligned}
$$

Donc **les équations de Nosé-Hoover permettent de calculer des moyennes thermo dans l'ensemble NVT**.


Probabilité
Probabilité analytique
Histogramme numérique
p


Probabilité
Histogramme numérique
Probabilité analytique
p

Soit Γ une dynamique de flot Φ. Soit $\mathcal{F} = \mathcal{F}(\mathbf{R}^{2M}, \mathbf{R})$.

$$\begin{array}{rcl} L : \mathcal{F} & \rightarrow & \mathcal{F} \\ u & \longmapsto & Lu \quad \text{défini par} \quad (Lu)(x) = \sum_{i=1}^{2M} \Gamma_i(x) \, \frac{\partial u}{\partial x_i}(x) \end{array}$$

$$\forall u \in \mathcal{F} \quad u\left(\Phi(x,t)\right) = \left[e^{tL} u\right](x)$$

Soit $v(x,t) = \left[e^{tL}\, u\right](x) = \sum_{k \geq 0} \frac{t^k}{k!} \, (L^k u)(x)$. Formellement, la fonction v vérifie

$$\left\{ \begin{array}{rcl} \partial_t v - \Gamma(x) \,.\, \nabla_x v & = & 0 \\ v(x,0) & = & u(x) \end{array} \right.$$

Soit $\theta(y,t)$ le flot induit par $-\Gamma$. On pose $g(t) = v(\theta(y,t),t)$. On peut vérifier que $g'(t) = 0$, donc

$$v\left(\theta(y,t),t\right) = g(t) = g(0) = v(y,0) = u(y)$$

donc $v(x,t) = u(\Phi(x,t))$.

Théorème de Trotter : si $L = L_1 + L_2$, alors

$$e^{L\Delta t} = e^{L_1 \frac{\Delta t}{2}} \, e^{L_2 \Delta t} \, e^{L_1 \frac{\Delta t}{2}} + O\left(\Delta t^3\right)$$

Plusieurs ordres possibles ; généralisation à plus de 2 opérateurs

Soit $\Phi(x,t)$ le flot associé à Γ. On décompose :

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$$

Soient Ψ_1 et Ψ_2 les flots associés aux dynamiques $\dot{x} = \Gamma_1(x)$ et $\dot{x} = \Gamma_2(x)$. Ces dynamiques sont plus simples : on dispose d'une expression analytique pour Ψ_1 et Ψ_2.

$$u\left(\Psi_1(x,t)\right) = \left[e^{tL_1} u\right](x) \quad \text{et} \quad u\left(\Psi_2(x,t)\right) = \left[e^{tL_2} u\right](x)$$

$$
\begin{aligned}
u\left(\Phi(x,\Delta t)\right) &= \left[e^{\Delta t L} u\right](x) \\
&= \left[e^{L_1 \frac{\Delta t}{2}}\, e^{L_2 \Delta t}\, e^{L_1 \frac{\Delta t}{2}}\, u\right](x) + O\left(\Delta t^3\right) \\
&= \left[e^{L_1 \frac{\Delta t}{2}}\, e^{L_2 \Delta t}\, u\right]\left(\Psi_1(x, \tfrac{\Delta t}{2})\right) + O\left(\Delta t^3\right) \\
&= u\left[\Psi(x,\Delta t)\right] + O\left(\Delta t^3\right)
\end{aligned}
$$

avec

$$
x \quad \xrightarrow{\Psi_1(\bullet, \frac{\Delta t}{2})} \quad \Psi_1(x, \frac{\Delta t}{2}) \quad \xrightarrow{\Psi_2(\bullet, \Delta t)} \quad \ldots \quad \xrightarrow{\Psi_1(\bullet, \frac{\Delta t}{2})} \quad \Psi(x,\Delta t)
$$

Donc

$$
\Phi(x,\Delta t) = \Psi(x,\Delta t) + O\left(\Delta t^3\right)
$$

Application aux équations de Newton :

$$\dot{r} = \frac{p}{m} \quad \text{et} \quad \dot{p} = F(r)$$

$$L = L_r + L_p \quad \text{avec} \quad L_r = \frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial r} \quad \text{et} \quad L_p = F(r)\frac{\partial}{\partial p}$$

Dynamique associée à L_p : $\dot{r} = 0$ et $\dot{p} = F(r)$.

Velocity Verlet : $e^{L\Delta t} = e^{L_p \frac{\Delta t}{2}}\, e^{L_r \Delta t}\, e^{L_p \frac{\Delta t}{2}} + O\left(\Delta t^3\right)$ soit :

$$p \quad \longleftarrow \quad p + \tfrac{\Delta t}{2} F(r)$$

$$r \quad \longleftarrow \quad r + \Delta t \tfrac{p}{m}$$

calculer les nouvelles forces

$$p \longleftarrow p + \frac{\Delta t}{2} F(r)$$

Velocity Verlet est symplectique :

Conservation continue de la mesure : $d\mu = h(x)\,dx$

$$h(\Phi(y,t))\ \mathrm{Jac}\,\Phi(y,t) = h(y)$$

Conservation discrète de la mesure :

$$h(\Psi(y,\Delta t))\ \mathrm{Jac}\,\Psi(y,\Delta t) = h(y)$$

Mesure invariante pour la dynamique hamiltonienne :

$$d\mu = dx = dr\,dp \quad \text{soit} \quad h(x,t) = 1$$

Ici, $\Psi(y,\Delta t)$ est la composée de 3 translations, car Γ_i est indépendant de x_i. Donc $\mathrm{Jac}\,\Psi(y,\Delta t) = 1$, et l'algorithme VV conserve exactement la mesure.

Construction d'algorithmes symplectiques :

De façon plus générale, si

$$\Gamma(x) = (\Gamma_1(x), \quad \ldots \quad , \Gamma_{2M}(x))$$

avec Γ_i indépendant de x_i, alors $\operatorname{div} \Gamma = 0$ et

$$d\mu \ = \ dx_1 \ldots dx_{2M}$$

On décompose :

$$\Gamma \ = \ \sum_{i=1}^{2M} \tilde{\Gamma}_i \ = \ \sum_{i=1}^{2M} (0, \quad \ldots \quad , \Gamma_i, \quad \ldots \quad , 0)$$

Le flot $\Psi_i(y, \Delta t)$ est une translation sur x_i, et $\Psi(y, \Delta t)$ est une composition de translations : la mesure est conservée par l'algorithme discret.

Méthode "systématique" :

Changement de variables

$$\dot{y} = Y(y) \qquad \longrightarrow \qquad \dot{x} = \Gamma(x)$$

où Γ_i indépendant de x_i. On obtient un algorithme symplectique en x.

Application aux équations de Nosé-Hoover : Le système initial est (une seule particule, 1D)

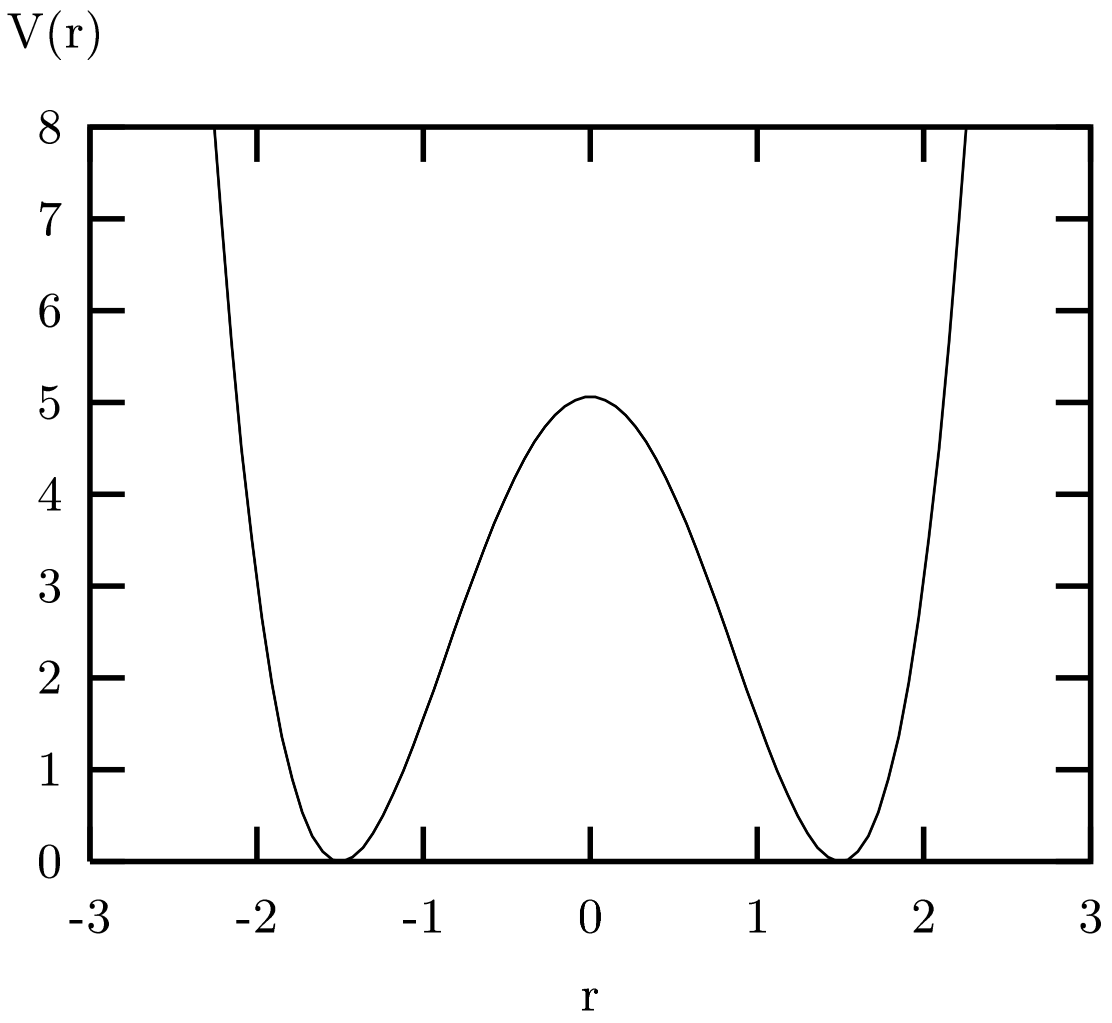
$$\begin{aligned} \dot{r} &= \frac{p}{m} & \qquad \dot{\xi} &= \frac{p_\xi}{Q} \\ \dot{p} &= F - \frac{p_\xi}{Q}\, p & \qquad \dot{p}_\xi &= \frac{p^2}{m} - k_B\, T \end{aligned}$$

$$\text{On pose} \qquad \tilde{p} = e^{\xi}\, p$$

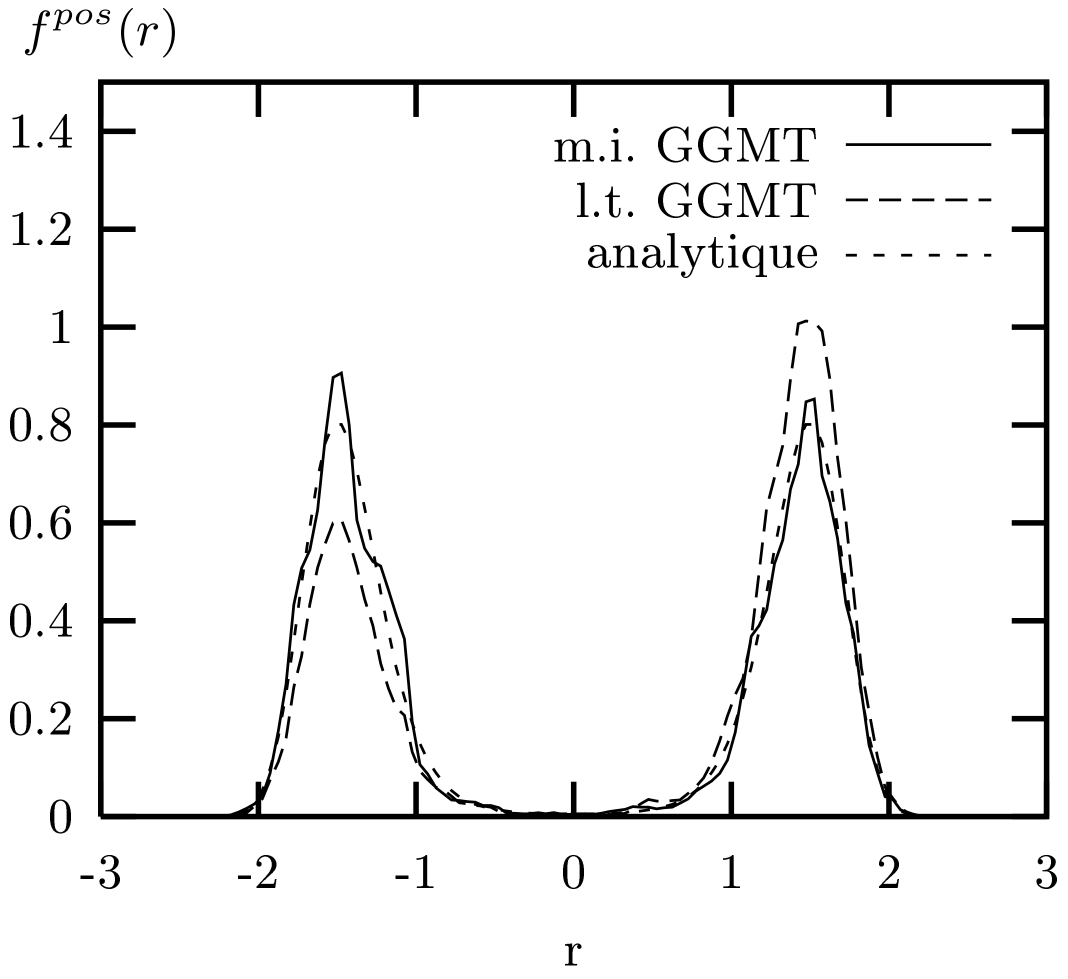
D'où

$$\begin{aligned} \dot{r} &= \frac{\tilde{p}}{m}\, e^{-\xi} & \qquad \dot{\xi} &= \frac{p_\xi}{Q} \\ \dot{\tilde{p}} &= e^{\xi}\, F(r) & \qquad \dot{p}_\xi &= \frac{\tilde{p}^2}{m}\, e^{-2\xi} - k_B T \end{aligned}$$

Exemple : Potentiel en double puits $\quad V(r) = D_0\,(a^2 - r^2)^2$



Fonction de distribution en position :



Convergence (en norme L^1) de la fonction de distribution :

$$< f^{pos}(r) - f^{pos}_{exact}(r) >$$