

*Calcul de grandeurs macroscopiques
par dynamique moléculaire*

Ou

*comment paramétrer Navier-Stokes avec son
ordinateur*

Eric Cancès, Frédéric Legoll et [Gabriel Stoltz](#)

`http://cermics.enpc.fr/~stoltz`

- La dynamique moléculaire
 - Présentation
 - Description microscopique des gaz rares
- Calcul de propriétés statiques
 - Analyse de différentes méthodes
 - Applications aux gaz rares : loi d'état, coefficients thermodynamiques
- Calcul de propriétés dynamiques
 - Discussion du cas général
 - Un exemple : calcul de conductivité thermique

La dynamique moléculaire

- Description **microscopique** d'un système classique de N particules:

$$(q, p) = (q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) \in \mathbb{R}^{6N}$$

- Positions q (configuration)
- Impulsions $p = M\dot{q}$ (M matrice de masse)
- Energie du système

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(q_1, \dots, q_N)$$

- Toute la physique est contenue dans l'expression de V .

Exemple d'énergie potentielle : les gaz rares

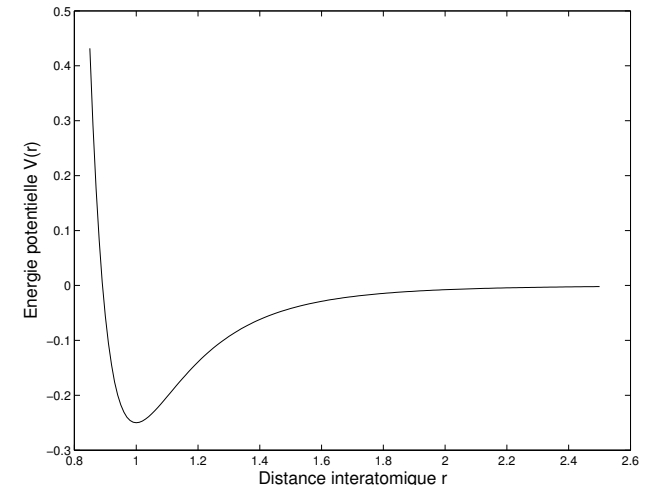
- Potentiel de paire:

$$V(q_1, \dots, q_M) = \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i} V_0(|q_j - q_i|)$$

- Cas du fluide de Lennard-Jones : décrit bien les gaz rares dans des conditions thermodynamiques usuelles

Pour une distance $r = |q_1 - q_2|$

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$



- Paramètres : $\sigma = 3.405 \times 10^{-10}$ m, $\epsilon/k_B = 120$ K
- Partie interactions à longue portée \equiv interactions de Van der Waals

- Equations du mouvement (lois de Newton)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dq(t)}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}(q(t), p(t)) = M^{-1}p(t) \\ \frac{dp(t)}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q}(q(t), p(t)) = -\nabla V(q(t)) \end{array} \right.$$

- Cette dynamique préserve le volume dans l'espace des phases et l'énergie

$$H(q(t), p(t)) = H(q_0, p_0)$$

- Implémentation pratique : **schéma de Verlet**^a (différences finies centrées pour \ddot{q})

$$\begin{cases} p^{n+1/2} = p^n - \frac{\Delta t}{2} \nabla V(q^n) \\ q^{n+1} = q^n + \Delta t M^{-1} p^{n+1/2} \\ p^{n+1} = p^{n+1/2} - \frac{\Delta t}{2} \nabla V(q^{n+1}) \end{cases}$$

- Schéma d'ordre 2 en Δt , explicite
- Préservation exacte d'une énergie approchée = préservation approchée de l'énergie exacte malgré la divergence exponentielle des trajectoires !

^aL. Verlet, *Phys. Rev.* **159**(1) (1967) 98-105.

Calcul de propriétés d'équilibre

- Propriétés thermodynamiques d'**équilibre** (distributions radiales, constantes élastiques, ...):

$$\langle A \rangle = \int_{\mathcal{M} \times \mathbb{R}^{3M}} A(q, p) d\mu(q, p)$$

- Choisir un **ensemble thermodynamique** \equiv choisir la mesure $d\mu$:
 - microcanonique (NVE, **énergie constante**) ;
 - canonique (NVT, **température constante**) : mesure de Boltzmann

$$d\mu_{NVT} = \frac{1}{Z_{NVT}} \exp(-\beta H(q, p)) dq dp, \quad \beta = 1/(k_B T)$$

- D'autres choix sont possibles (grand-canonique, pression constante, ...)
- Certaines propriétés ne proviennent pas de telles observables (**énergie libre**) !

- Pression :

$$A(q, p) = \frac{1}{3|\mathcal{M}|} \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{m_i} - q_i \cdot \nabla_{q_i} V(q) \right)$$

- Température : $\langle A \rangle_{NVT} = T$ avec

$$A(q, p) = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^M \frac{p_i^2}{m_i}$$

.

- Chaleur spécifique à volume constant :

$$C_V = \frac{\mathcal{N}_a}{Nk_B T^2} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2)$$

- $A(q, p)$ et $d\mu(q, p)$ sont données par la physique.
- Question: comment calculer $\langle A \rangle = \int A(q, p) d\mu(q, p)$?
- Difficulté: **grande dimension**: $(q, p) \in \Omega \times \mathbb{R}^{3M} \subset \mathbb{R}^{6M}$ avec $M \geq 10^5$
- Différentes méthodes :
 - méthodes purement **stochastiques**: générer des points aléatoires (q_n, p_n) **i.i.d.** suivant la mesure $d\mu$ et utiliser la loi des grands nombres:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N A(q^n, p^n) = \langle A \rangle$$

- méthodes fondées sur des **chaines de Markov**: considérer une (ou plusieurs) réalisation (q_n, p_n) d'une chaîne de Markov qui laisse la mesure $d\mu$ invariante et utiliser la loi des grands nombres.
- méthodes de type **dynamique moléculaire** (étendue).

- Variables aléatoires i.i.d. = méthode du **rejet**
- Utilisation d'une fonction g chapeautant $f : f \leq cg$

Algorithme 1 (Rejet) Pour $n \geq 0$,

1. *générer un point $\tilde{q} \in \mathcal{M}$ selon g et calculer $r = \frac{f(\tilde{q})}{cg(\tilde{q})}$;*
2. *tirer $s \sim \mathcal{U}[0, 1]$*
3. *si $s > r$ retour en (1) (rejet proposition \tilde{q}), sinon aller en (4);*
4. *prendre $q^n = \tilde{q}$ (accepter proposition \tilde{q}); remplacer n par $n + 1$ et retour en (1).*

- Convergence : LGN / TLC
- Problèmes : demande bon **choix de g** (*rejection control*), peu d'acceptation, surtout si la dimension de l'espace est grande (et pour un **fluide** ?)

- Version "chaîne de Markov" du rejet = MIS

Algorithme 2 (Metropolized independence sampling) *Soit une configuration initiale q^0 . Posant $w = f/g$ et pour $n \geq 1$,*

- 1. tirer un point $\tilde{q} \in \mathcal{M}$ selon la densité g*
 - 2. tirer $s \sim \mathcal{U}[0, 1]$*
 - 3. si $s \leq \min \left\{ 1, \frac{w(\tilde{q})}{w(q^n)} \right\}$, on prend $q^{n+1} = \tilde{q}$, sinon $q^{n+1} = q^n$;*
 - 4. remplacer n par $n + 1$ et retour en (1).*
- Choix de g critique pour efficacité de la méthode...
 - Convergence ?

Rappel : Schéma de Metropolis-Hastings

$$p(x, y) = \min \left(1, \frac{\pi(y) q(y, x)}{\pi(x) q(x, y)} \right)$$

On note $P(q, B)$ la probabilité d'arriver en $B \subset \Omega$ partant de q . On a le

Théorème (convergence sur une réalisation)^a : Soit une chaîne de Markov de noyau $P(q, \cdot)$ tel que

$d\pi$ est une mesure de probabilité invariante de la chaîne, (Inva)

$\forall q \in \Omega, \quad \forall B \in \mathcal{B}_{\text{Borel}}(\Omega), \quad \lambda^{\text{Leb}}(B) > 0 \Rightarrow P(q, B) > 0.$ (Access)

Alors, pour tout $A \in L^1(\pi)$, et π -p.p. $q^0 \in \Omega$,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N A(q^n) = \int_{\Omega} A(q) d\pi \quad \text{a.s.}$$

^aS.P. Meyn et R.L. Tweedie, *Markov Chains and Stochastic Stability*, Springer (1993)

- Dynamique Hamiltonienne sur la sous-variété

$$T^* \mathcal{M}(E_0) = \{(q, p) \in T^* \mathcal{M}; H(q, p) = E_0\}$$

avec énergie initiale $E_0 = H(q_0, p_0)$

- Besoin de **perturbations** pour échantillonner toutes les sous-variétés $T^* \mathcal{M}(E_0)$ de \mathcal{M}
- Plusieurs types de perturbations :
 1. perturbations **fortes mais espacées** (HMC)
 2. perturbations en **continu** (diffusion brownienne, Langevin)

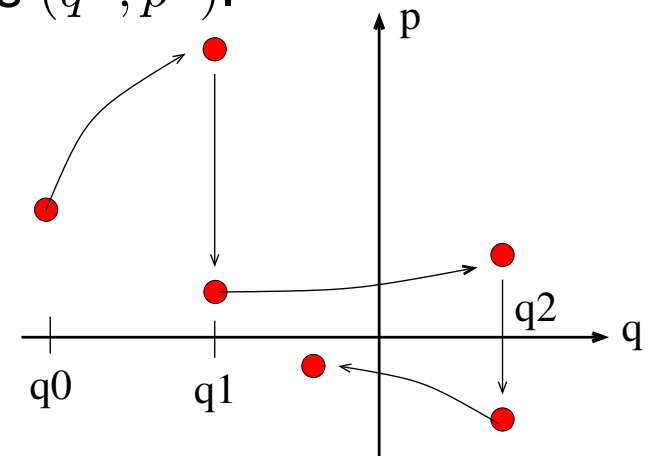
Chaîne de Markov sur les positions q . Partant de q^n :

- générer des impulsions p^n pour toutes les particules selon $\mathcal{P}(p)dp = 1/Z_p e^{-\beta p^2/2m} dp$
- calculer (une approximation de) le flot $\Phi_\tau(q^n, p^n) = (\tilde{q}^{n+1}, \tilde{p}^{n+1})$ des équations de Newton, i.e. intégrer

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i}, \quad \dot{p}_i = -\nabla_{q_i} V(q)$$

sur un temps τ à partir des conditions initiales (q^n, p^n) .

- accepter \tilde{q}^{n+1} et poser $q^{n+1} = \tilde{q}^{n+1}$ avec une probabilité $\min(1, \exp(-\beta(\tilde{E}_{n+1} - E_n)))$; sinon prendre $q^{n+1} = q^n$.



Deux paramètres : τ et Δt .

- La mesure $d\pi(q) = f(q)dq = \frac{1}{Z_q} e^{-\beta V(q)} dq$ est invariante.
- Il suffit donc de montrer une propriété d'accessibilité de la forme (cas général moins exigeant)

$$\forall q_1, q_2, \forall \mathcal{V}_2 \text{ voisinage de } q_2, P(q_1, \mathcal{V}_2) > 0$$

$$\text{avec le noyau } P(q_1, \mathcal{V}_2) = \int_{\mathbb{R}^d} \mathbf{1}_{\{\Pi_q \Phi_\tau(q_1, p) \in \mathcal{V}_2\}} \mathcal{P}(p) dp.$$

- Cette propriété n'est pas triviale ! Cf. contre-exemple de l'oscillateur harmonique $V(q) = \frac{1}{2}q^2$ et $\tau = 2\pi$:

$$\Phi_\tau(q_1, p) = (q_1, p) \Rightarrow \Pi_q \Phi_\tau(q_1, p) = q_1 \Rightarrow P(q_1, \mathcal{V}_2) = 0 \text{ if } q_1 \notin \mathcal{V}_2.$$

Lemme d'accessibilité pour les potentiels bornés supérieurement

- Noyau de transition $P(q_1, \mathcal{V}_2) = \int_{\mathbb{R}^d} \mathbf{1}_{\{\Pi_q \Phi_\tau(q_1, p) \in \mathcal{V}_2\}} \mathcal{P}(p) dp$
- Supposons que V est C^1 et borné supérieurement. Alors, pour tout q_1, q_2 , il existe p tel que $\Pi_q \Phi_\tau(q_1, p) = q_2$.
- Preuve : principe de moindre action

$$S(\phi) = \int_0^\tau \frac{1}{2m} \dot{\phi}^2(t) - V(\phi(t)) dt$$

$$\mathcal{H} = \{\phi \in H^1([0, \tau], \mathbb{R}^d) \mid \phi(0) = q_1, \phi(\tau) = q_2\}$$

$$S(\phi) \geq -\tau \|V\|_\infty \implies \inf_{\phi \in \mathcal{H}} S \text{ existe}$$

Suites minimisantes bornées dans $H^1([0, \tau])$ et convergent à extraction près vers ϕ^* , solution des équations de Newton. On prend ensuite $p = \dot{\phi}^*(0)$.

- On a également continuité par rapport à $\dot{\phi}^*(0) \implies P(q_1, \mathcal{V}_2) > 0$.

Quand le flot Φ_τ est discrétisé...

- Discrétisation du principe de moindre action : au lieu de minimiser S sur \mathcal{H} , on minimise sur un **sous-espace de dimension finie**.
- Expression variationnelle des intégrateurs, tel que Velocity Verlet.

$$S_{\Delta t}(\Phi) = \Delta t \sum_{i=0}^{k-1} \frac{1}{2m} \left(\frac{q^{i+1} - q^i}{\Delta t} \right)^2 - \frac{V(q^{i+1}) + V(q^i)}{2}, \quad \tau = k\Delta t$$

- **condition accessibilité**
 $d\pi(q)$ **mesure invariante** } convergence de HMC discrétisé.

- EDS hypo-elliptique (bruit sur p seulement)

$$\begin{cases} dq_t = M^{-1} p_t dt \\ dp_t = -\nabla V(q_t) dt - \xi M^{-1} p_t dt + \sigma dW_t \end{cases}$$

où $(W_t)_{t \geq 0}$ est un processus de Wiener standard de dimension dN et avec la relation de **fluctuation/dissipation** $\sigma = (2\xi/\beta)^{1/2}$.

- Dans ce cas, $d\mu(q, p) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H(q, p)) dq dp$ est une mesure invariante (cf. équation de Fokker-Planck)
- Propriété d'irréducibilité \Rightarrow ergodicité sur une trajectoire/réalisation (CI x)

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q_t^x, p_t^x) dt = \int_{\mathcal{M} \times \mathbb{R}^{3N}} A(q, p) d\mu \quad \text{a.s.}$$

- Discrétisations usuelles des EDS
- En pratique, par exemple **algorithme de BBK** (Brünger, Brooks and Karplus) = modification schéma de Verlet

$$\left\{ \begin{array}{l} p_i^{n+1/2} = p_i^n + \frac{\Delta t}{2} \left(-\nabla_{q_i} V(q^n) - \xi \frac{p_i^n}{m_i} + \frac{\sigma_i}{\sqrt{\Delta t}} R_i^n \right) \\ q_i^{n+1} = q_i^n + \Delta t \frac{p_i^{n+1/2}}{m_i} \\ p_i^{n+1} = \frac{1}{1 + \frac{\xi \Delta t}{2m_i}} \left(p_i^{n+1/2} - \frac{\Delta t}{2} \nabla_{q_i} V(q^{n+1}) + \sigma_i \frac{\sqrt{\Delta t}}{2} R_i^{n+1} \right) \end{array} \right.$$

avec

$$\sigma_i^{\Delta t} = \sqrt{\frac{2\xi}{\beta} \left(1 + \frac{\xi \Delta t}{2m_i} \right)}.$$

- De nombreux algorithmes ont été proposés....

- Limite $M \rightarrow 0$ de la dynamique de Langevin
- EDS sur la partie configurationnelle seulement

$$dq_t = -\nabla V(q_t)dt + \sigma dW_t,$$

où $(W_t)_{t \geq 0}$ est un processus de Wiener standard de dimension dN et avec $\sigma = (2/\beta)^{1/2}$.

- Mesure canonique $d\pi$ **invariante** (solution stationnaire de l'équation de Fokker-Planck associée) et propriété d'irréducibilité (cf. processus elliptique), d'où

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q_t^x) dt = \int_{\mathcal{M}} A(q) d\pi \quad \text{a.s.}$$

- Un seul paramètre à choisir : Δt !

- Système étendu, variables (q, p, η, ξ)
- Système d'équations différentielles déterministes (**non-Hamiltonien**)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dq_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i}, \\ \frac{dp_i}{dt} = -\nabla_{q_i} V - \frac{p_i \xi}{Q}, \\ \frac{d\eta}{dt} = \frac{\xi}{Q}, \\ \frac{d\xi}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - dN k_B T, \end{array} \right.$$

- Invariance de la mesure $d\mu_{\text{NH}} = \exp(dN\eta) dq dp d\eta d\xi$
- $\tilde{H}_{\text{NH}} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(q) + \frac{\xi^2}{2Q} + dN k_B T \eta$ conservé

- Dynamique NVE **globale** = préservation d'un invariant = dynamique non-ergodique sur l'espace tout entier! On se restreint donc à la sous-variété

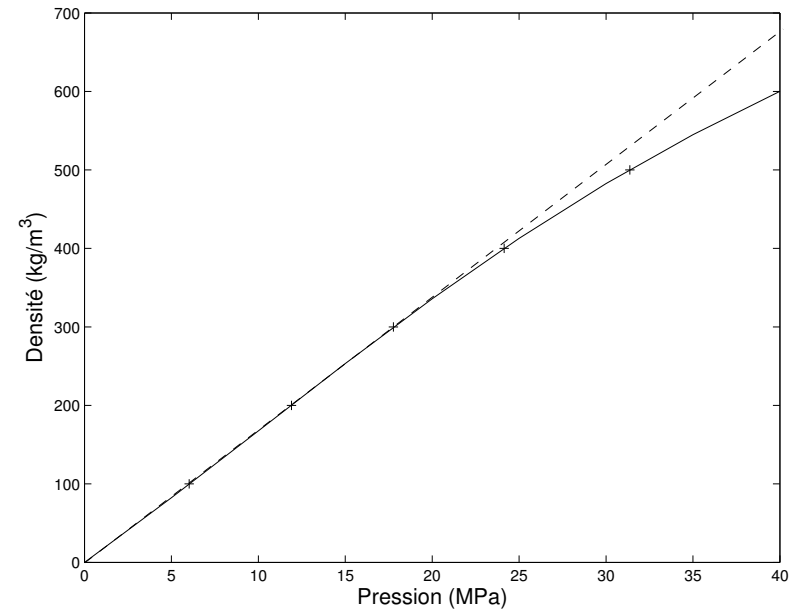
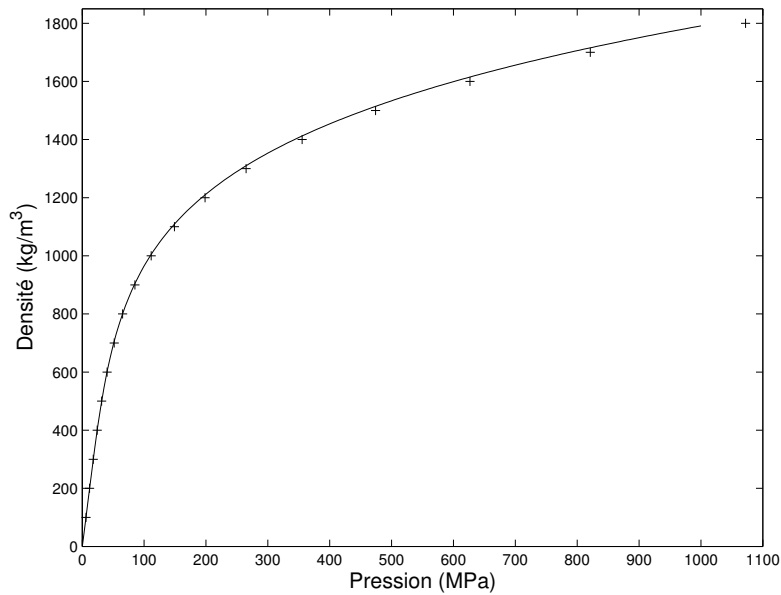
$$\mathcal{M}(E_0) = \left\{ (q, p, \eta, \xi) \in \mathbb{R}^{2dN+2} \mid \tilde{H}_{\text{NH}}(q, p, \eta, \xi) = E_0 \right\}$$

La mesure $d\rho_{\text{NH}} = \frac{d\sigma_{\text{NH}}}{\|\nabla \tilde{H}_{\text{NH}}\|_2}$ est invariante.

- Hypothèse : la dynamique est ergodique pour la mesure $d\rho_{\text{NH}}$. Alors la dynamique projetée dans les variables (q, p) est ergodique pour la mesure canonique
- En particulier, il faut que l'énergie soit le **seul** invariant!

- Pas de preuve rigoureuse de convergence
- Non-convergence dans certains cas (oscillateur harmonique)
- Généralisations de Nosé-Hoover pour pallier à ces inconvénients :
 - chaînes de Nosé-Hoover (on thermostatise le thermostat)
 - Nosé-Poincaré (formalisme hamiltonien), [Recursive Multiple Thermostats](#) (on thermostatise ensemble le thermostat et le système, dans un vrai formalisme Hamiltonien)
- Numériquement : algorithmes réversibles en temps, symplectiques ou préservant la mesure

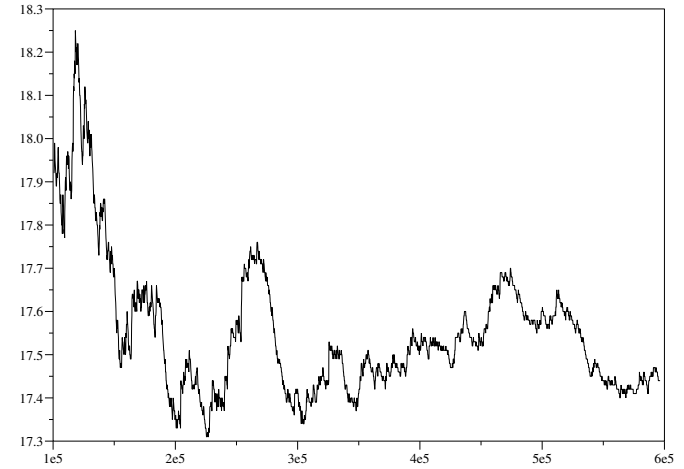
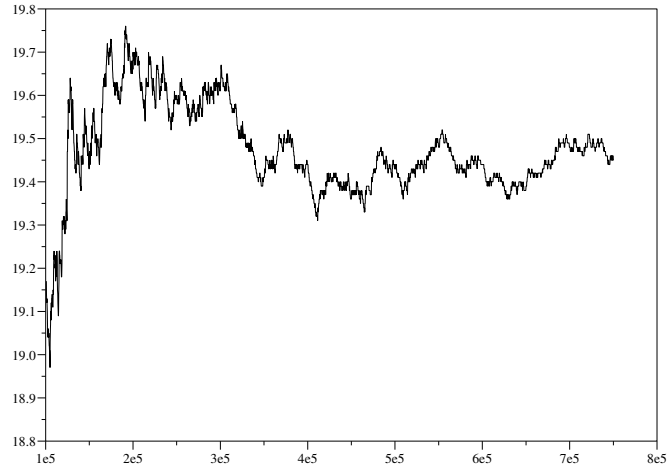
Application 1 : Calcul de loi d'état



Loi d'état expérimentale de l'argon à $T = 300$ K. Noter qu'on est bien dans le régime gaz parfait aux faibles densités ($\rho \leq \rho_c = 350$ kg/m³) :

$$\rho = \frac{M}{RT}p.$$

Application 2: Calcul de C_v



Estimation de C_v en fonction du nombre de pas de temps pour un fluide d'argon de densité $\rho = 1400 \text{ kg/m}^3$ pour 64 000 particules. Gauche :

$T = 200 \text{ K}$. Droite : $T = 600 \text{ K}$. La précision relative obtenue est de 0,01.

Calcul de propriétés dynamiques

- Fluctuations à l'équilibre : formules de Green-Kubo (intégration en temps d'une fonction d'autocorrelation idoine)
- Dynamique moléculaire hors-équilibre en régime permanent (hypothèse de la réponse linéaire)
- Exemple de la conductivité thermique

- Flux microscopique de chaleur j :

$$j(t) = \sum_i \frac{p_i}{m_i} \epsilon_i + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} q_{ij} \left(F_{ij} \cdot \frac{p_i}{m_i} \right),$$

avec $q_{ij} = q_i - q_j$, $F_{ij} = \partial_{q_i} V(|q_i - q_j|)$, et ϵ_i énergie interne de la particule i

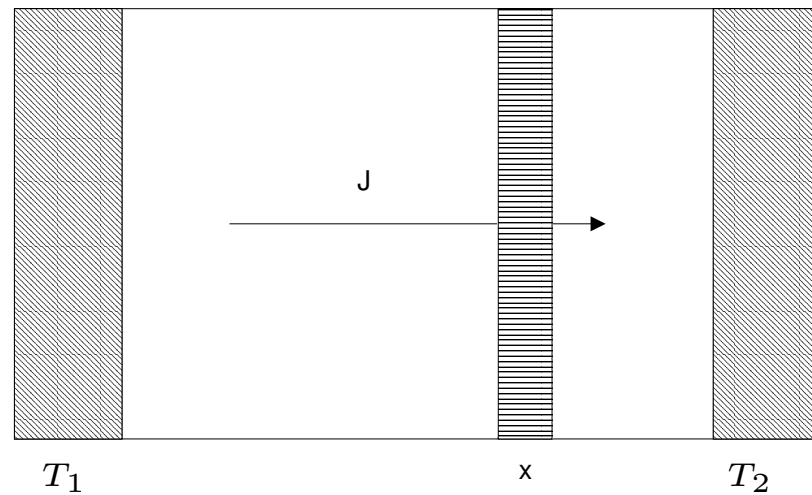
$$\epsilon_i = \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i \neq j} V(r_{ij}).$$

- On en déduit le conductivité thermique λ par

$$\lambda = \frac{1}{|\mathcal{M}|k_B T^2} \int_0^{+\infty} \langle j(t) j(0) \rangle dt.$$

- En pratique, une longue simulation

- Réponse linéaire $J = -\lambda \nabla T$
- J flux macroscopique de chaleur = moyenne spatiale

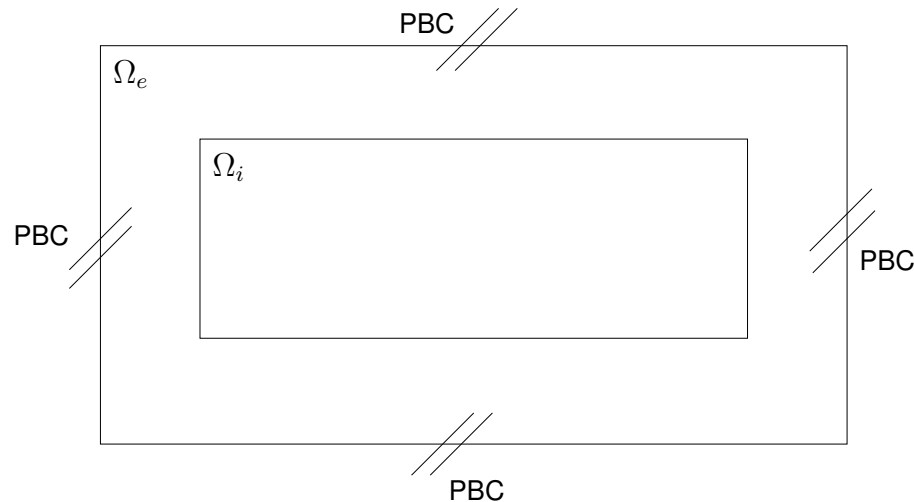


- En pratique, une longue simulation

- Décomposition du domaine de simulation $\Omega = \Omega_i \cup \Omega_e$ avec sous-domaines disjoints
- Par exemple,

$$\Omega_e = \{x \in \Omega \mid d(x, \partial\Omega) < r_c\},$$

avec $d(x, \partial\Omega)$ distance à la frontière du domaine.



- Particules dans Ω_i = seulement forces dérivant de V (dynamique NVE)
- Particules dans Ω_e forces dérivant de V + force stochastique
- Au final,

$$\begin{cases} dq_t = M^{-1}p_t dt, \\ dp_t = -\nabla V(q_t) dt - \Gamma(q_t)M^{-1}p_t dt + \Sigma(q_t) dW_t, \end{cases} \quad (1)$$

- Matrices Σ = fluctuations, Γ = dissipation, telles que

$$\Sigma(q_t)\Sigma(q_t)^T = \frac{2}{\beta}\Gamma(q_t). \quad (2)$$

- Par exemple,

$$\Gamma(q) = \text{Diag}(\gamma(q_1), \dots, \gamma(q_N)),$$

avec γ régulière décroissante de $d(x, \partial\Omega)$ telle que $\gamma(x) = 0$ dans Ω_i et $\gamma(x) > 0$ in Ω_e .

- Alors,

$$\Sigma(q) = \text{Diag}(\sigma(q_1), \dots, \sigma(q_N))$$

avec

$$\sigma(\cdot) = \sqrt{\frac{2\gamma(\cdot)}{\beta}}. \quad (3)$$

- Préservation de la mesure canonique (cf. solution stationnaire de l'équation de Fokker-Planck).

- Inspiré de BBK

$$\begin{cases} p_i^{n+1/2} = p_i^n + \frac{\Delta t}{2} \left(-\nabla_{q_i} V(q^n) - \frac{\gamma(q_i^n)}{m_i} p_i^n + \frac{\sigma(q_i^n)}{\sqrt{\Delta t}} Z_i^n \right) \\ q_i^{n+1} = q_i^n + \frac{\Delta t}{m_i} p_i^{n+1/2} \\ p_i^{n+1} = p_i^{n+1/2} + \frac{\Delta t}{2} \left(-\nabla_{q_i} V(q^{n+1}) - \frac{\gamma(q_i^{n+1})}{m_i} p_i^{n+1} + \frac{\sigma(q_i^{n+1})}{\sqrt{\Delta t}} Z_i^{n+1} \right) \end{cases} \quad (4)$$

où les $\{Z_i^n\}_{1 \leq i \leq N, n \in \mathbb{N}}$ sont des gaussiennes i.i.d.

Application : calcul de conductivité thermique

- Dynamique hors-équilibre en régime transient = réponse à un chauffage
- Méthodes alternatives : Green-Kubo (corrélations à l'équilibre) ou dynamique hors-équilibre en régime stationnaire.
- Sur $\Omega_i =]0, L[^3$, on suppose qu'une loi de Fourier s'applique

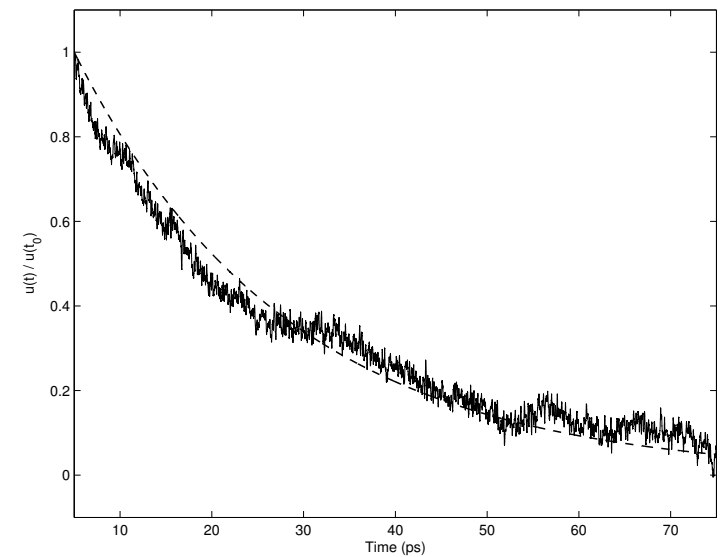
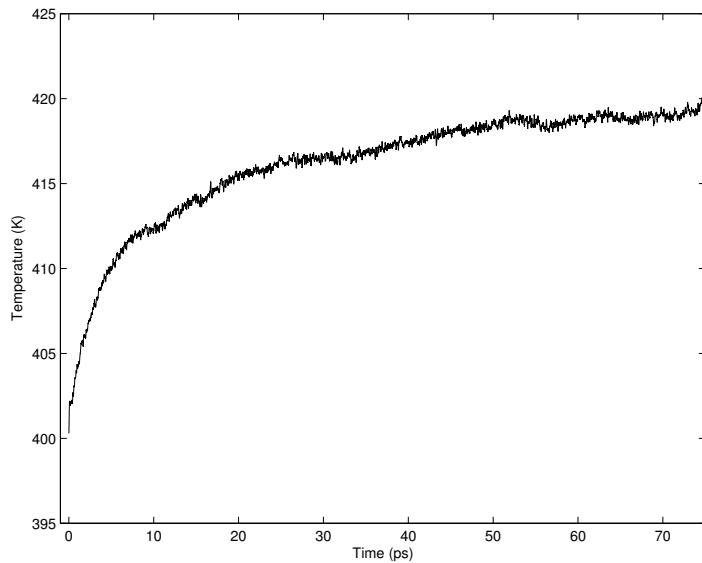
$$\rho C_v \partial_t T = \lambda \Delta T,$$

- On pose $A = \pi^2 L^{-2} \frac{\lambda}{\rho C_v}$. On montre que $\frac{\bar{u}(t)}{\bar{u}(t_0)} \sim e^{-3A(t-t_0)}$ où \bar{u} est l'écart normalisé entre la température instantanée moyennée sur le domaine, et la température cible.
- En pratique, température cinétique (moyennée en espace)

$$T_{\text{kin}} = \frac{2}{3N_i k_B} \sum_{n=1}^{N_i} \frac{p_n^2}{2m_n}.$$

Résultats numériques

- Fluide d'argon dense à $T = 400$ K, avec $\gamma(\cdot) = \gamma_1 \cos\left(\frac{\pi \cdot}{2r_c}\right)$.
- On approche $\bar{u}(t)/\bar{u}(t_0)$ par une exponentielle (moindres carrés).
- Pour 30 réalisations indépendantes,



- On trouve $\lambda = 0.1509$ W/m/K, à comparer à la valeur expérimentale $\lambda = 0.1557$ W/m/K à $T = 400$ K (erreur de 3 %).

Conclusion

- E. Cancès, F. Legoll, G. Stoltz, *Theoretical and numerical comparison of some sampling methods for molecular dynamics*, soumis à M2AN.
- Références pour l'échantillonnage NVE : voir F.L.
- Echantillonnage de distributions compliquées : méthodes de type recuit simulé/algorithmes génétiques (M. Rousset/G.S.)

- Calcul de différences d'énergie libre (intégration thermodynamique ou méthodes hors-équilibre)
- Calcul de constantes de réaction (échantillonnage de chemins de réaction)