

Dynamique moléculaire et métastabilité: méthodes adaptatives et inégalités de Sobolev logarithmiques.

Tony Lelièvre, CERMICS, École des Ponts ParisTech et INRIA Rocquencourt.

L'objectif de la dynamique moléculaire est de calculer, à partir de modèles à l'échelle des atomes, des propriétés macroscopiques de la matière: une capacité calorifique, une loi de comportement, une différence d'énergie libre [5], etc... Les applications sont multiples, notamment en chimie, en sciences des matériaux ou en biologie.

Ces quantités macroscopiques sont obtenues en effectuant des moyennes sur plusieurs configurations le long d'une trajectoire du système à l'échelle moléculaire. Une des difficultés numériques majeures pour ces calculs est due à la différence entre le temps caractéristique des mouvements à l'échelle moléculaire (typiquement la femtoseconde) et l'échelle de temps macroscopique qu'il faut atteindre pour obtenir des moyennes convergées (au moins la microseconde). Il faut donc *a priori* générer des trajectoires extrêmement longues pour calculer précisément les propriétés macroscopiques.

Numériquement, ces difficultés sont liées au fait que les trajectoires générées sont métastables: le système reste bloqué pendant des temps très longs dans une région (dite métastable) avant de sauter vers une autre. Beaucoup de méthodes ont été proposées par les praticiens pour contourner cette difficulté et échantillonner de manière efficace les configurations visitées le long d'une trajectoire.

Nous présenterons le principe des méthodes de biaisage adaptatif [3], qui utilisent l'énergie libre [5] pour biaiser la dynamique et la rendre moins métastable (parmi ces méthodes, on compte notamment l'algorithme de Wang-Landau, la méthode *Adaptive Biasing Force* ou la *metadynamics*). En particulier, nous exposerons comment analyser la convergence de la méthode *Adaptive Biasing Force* [4, 2] en étudiant le comportement en temps long de l'équation aux dérivées partielles de Fokker-Planck, sous-jacente à la dynamique stochastique. Il s'agit d'une équation aux dérivées partielles parabolique non-linéaire. Des techniques d'entropie s'avèrent particulièrement bien appropriées pour en étudier le comportement en temps long, en utilisant notamment l'approche dite à deux échelles [1] pour les inégalités de Sobolev logarithmiques, développée par N. Grunewald, F. Otto, C. Villani et M. Westdickenberg. Enfin, nous exposerons en quoi les méthodes particulières, basées sur plusieurs réalisations de la dynamique en parallèle, peuvent être utiles pour améliorer la convergence [3, 6].

Références

- [1] T. Lelièvre. A general two-scale criteria for logarithmic Sobolev inequalities. *J. Funct. Anal.*, 256(7):2211–2221, 2009.
- [2] T. Lelièvre and K. Minoukadeh. Long-time convergence of an adaptive biasing force method: the bi-channel case. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 202(1):1–34, 2011.
- [3] T. Lelièvre, M. Rousset, and G. Stoltz. Computation of free energy profiles with adaptive parallel dynamics. *J. Chem. Phys.*, 126:134111, 2007.
- [4] T. Lelièvre, M. Rousset, and G. Stoltz. Long-time convergence of an adaptive biasing force method. *Nonlinearity*, 21:1155–1181, 2008.
- [5] T. Lelièvre, M. Rousset, and G. Stoltz. *Free energy computations: A mathematical perspective*. Imperial College Press, 2010.
- [6] K. Minoukadeh, C. Chipot, and T. Lelièvre. Potential of mean force calculations: a multiple-walker adaptive biasing force approach. *J. Chem. Th. Comput.*, 6(4):1008–1017, 2010.