Estimation des propriétés de transport par simulation moléculaire : réduction de variance et applications aux électrolytes

Contexte et objectif

Les simulations de dynamique moléculaire sont aujourd'hui un outil incontournable pour la prédiction des propriétés de la matière et la compréhension de ces dernières au niveau microscopique. L'évaluation des coefficients de transport, tels que la mobilité d'un soluté, ou la viscosité, la conductivité thermique et la conductivité électrique d'un fluide à partir de la trajectoire des atomes, constitue une application importante de la physique statistique computationnelle.

En pratique, ces coefficients de transport sont généralement estimés : (i) soit par approximation de l'intégrale temporelle d'une fonction d'autocorrélation appropriée, une approche connue sous le nom de formalisme de Green-Kubo. L'estimation correcte de cette intégrale temporelle est cependant difficile car l'intégrande est un terme de corrélation qu'il est très difficile d'estimer de manière fiable sur de longues périodes, étant donné qu'il s'agit d'une petite quantité entachée d'une grande erreur statistique relative. (ii) soit en recourant à l'approche de la réponse linéaire, qui consiste à mesurer la perturbation moyenne induite par un petit forçage appliqué à la dynamique. Cette approche est également difficile car le forçage doit être suffisamment petit pour limiter le biais, et donc la quantité à estimer est à nouveau petite et entachée d'une grande erreur statistique relative.

Bien que la plupart des praticiens de la dynamique moléculaire reconnaissent les difficultés associées à ces deux approches, très peu de tentatives ont été faites pour développer des techniques de réduction de variance appropriées. L'objectif de ce projet est d'étudier et d'améliorer les approches de réduction de variance en dynamique moléculaire pour le calcul efficace des coefficients de transport des électrolytes dilués et des liquides ioniques, en lien avec leur utilisation pour le stockage et la production d'énergie.

Approche scientifique

Les méthodes de réductions de variance développées par la communauté des mathématiciens restent peu connues des praticiens des simulations moléculaires en physique et en chimie, même si certains exemples commencent à être exploités pour l'évaluation de propriétés structurales et thermodynamiques [1,2]. Les propositions concernant les propriétés dynamiques sont bien moins nombreuses, mais certaines introduites dans la littérature mathématique ont démontré leur pertinence sur des systèmes dynamiques très simples (« modèles jouets »). La possibilité de les appliquer à des systèmes d'intérêt physicochimique reste à évaluer, et nécessite de croiser les expertises des mathématiciens développant ces nouvelles approches de réduction de variance et de praticiens des simulations moléculaires ayant une bonne connaissance des systèmes physicochimiques, ce que permet précisément ce projet de thèse interdisciplinaire.

Pour la dynamique moléculaire hors-équilibre, plusieurs options peuvent être envisagées. La première consiste à utiliser des méthodes de couplage pour corréler les systèmes à l'équilibre et les systèmes légèrement hors équilibre, afin d'essayer d'augmenter considérablement le rapport signal/bruit de la réponse au forçage externe appliqué au système [3]. La seconde est l'utilisation de forçages dits synthétiques, qui sont des forçages numériques (pas nécessairement réalisables dans des expériences physiques réelles) conduisant à la même réponse linéaire que pour les

forçages physiques, mais dont les courbes de réponse restent linéaires pour une plus grande gamme de forçages, ce qui permet d'utiliser des forçages forts pour lesquels la convergence de la réponse est plus rapide [4]. Une autre option, concernant les simulations hors d'équilibre, est de fixer la réponse du système à un niveau donné et de mesure le forçage qu'il faut imposer en moyenne pour l'induire – une approche duale de la méthode usuelle, qui permet de réduire l'erreur statistique pour des fluides de Lennard-Jones [5]. Pour les formules de Green-Kubo, l'objectif sera de comparer l'efficacité des estimateurs habituels du coefficient de transport basés sur l'intégrale temporelle des fonctions de corrélation, et des estimateurs nouvellement développés basés sur une identité de fluctuation correspondant à une analyse de sensibilité, et testés uniquement sur des systèmes-jouets à ce stade [6].

Adéquation à l'Institut des Sciences du Calcul et des Données et rôle des encadrants

Ce projet est à l'interface entre mathématique et physico-chimie computationnelle. Il trouve son origine dans la collaboration des trois co-encadrants dans le cadre de l'Équipe-projet MAESTRO « MAterials for Energy through STochastic sampling and high peRformance cOmputing » [7,8]. Ce projet de thèse associe plus précisément deux mathématiciens (Pierre Monmarché et Gabriel Stoltz) ayant une bonne connaissance des simulations moléculaires, qui apporteront leur expertise sur les méthodes de réductions de variance et un physico-chimiste modélisateur (Benjamin Rotenberg) familier des méthodes de réduction de variance, qui apportera son expertise sur la physico-chimie des liquides et plus particulièrement des propriétés de transport des liquides chargés (électrolytes dilués et concentrés, liquides ioniques).

Profil recherché

Master en mathématiques appliquées, ou en chimie/physique/matériaux avec une formation à la modélisation et à la simulation.

Publications des co-encadrants en lien avec le projet

1) D. Borgis, R. Assaraf, B. Rotenberg, R. Vuilleumier, Computation of pair distribution functions and three-dimensional densities with a reduced variance principle, *Mol. Phys.* **111**, 3486 (2013)
2) B. Rotenberg, Use the force! Reduced variance estimators for densities, radial distribution functions, and local mobilities in molecular simulations, *J. Chem. Phys.* **153**, 150902 (2020)
3) P. Monmarché, R. Spacek, G. Stoltz, Mathematical analysis and variance reduction for the subtraction technique, in preparation (2024)
4) R. Spacek and G. Stoltz, Extending the regime of linear response with synthetic forcings, *Multiscale Model. Sim.* **21**(4), 1602-1643 (2023)
5) N. Blassel and G. Stoltz, Fixing the flux: A dual approach to computing transport coefficients, *arXiv preprint* 2305.08224 (2023) accepté dans *J. Stat. Phys.*
6) P. Plechac, G. Stoltz and T. Wang, Convergence of the likelihood ratio method for linear response of non-equilibrium stationary states, *M2AN* **55**, S593-S623 (2021)
7) H. Vroylandt, L. Goudenège, P. Monmarché, F. Pietrucci, B. Rotenberg. Likelihood-based non-Markovian models from molecular dynamics, *PNAS* **119**, e2117586119 (2022)
8) T. Hoang Ngoc Minh, G. Stoltz, B. Rotenberg, Frequency and field-dependent response of confined electrolytes from Brownian dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* **158**, 104103 (2023)