

Analyse spectrale et analyse semi-classique pour la métastabilité en dynamique moléculaire

Boris Nectoux

Directeurs de thèse: E. Cancès et T. Lelièvre

Collaborateurs: G. Di Gesù et D. Le Peutrec

Université Paris Est, CERMICS (Ecole des Ponts ParisTech) et INRIA

20 novembre 2017, CERMICS.

Plan de l'exposé

- I. Métastabilité, méthodes de Monte Carlo cinétique et loi d'Eyring-Kramers.
- II. Distribution quasi-stationnaire et expression des taux de transition.
- III. Résultats obtenus sur l'événement de sortie d'un domaine borné et sur la loi d'Eyring-Kramers (Chapitre B du manuscrit).
- IV. Autres travaux et perspectives.

Partie I

Métastabilité,
méthodes de Monte Carlo cinétique
et loi d'Eyring-Kramers.

Dynamique de Langevin suramortie

Objectif de la **dynamique moléculaire** : comprendre les propriétés macroscopiques d'un système moléculaire à partir de ses caractéristiques microscopiques.

Ingrédient de base : l'énergie potentielle du système moléculaire

$$f : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}.$$

On construit deux modèles :

- 1 Processus de **Langevin suramorti** $(X_t)_{t \geq 0}$ solution de l'EDS :

$$dX_t = -\nabla f(X_t)dt + \sqrt{h} dB_t.$$

Décrit par exemple l'évolution des positions des atomes d'une molécule dans un environnement à la température h ou l'évolution d'une impureté dans un cristal.

- 2 Un processus markovien de sauts entre les états macroscopiques du système.

Objectif de cet exposé : faire le lien entre ces deux modèles.

Métastabilité et transition d'état

De manière informelle, le domaine $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ est dit **métastable** si, démarrant dans Ω , le processus $(X_t)_{t \geq 0}$, atteint un équilibre local bien avant d'en sortir.

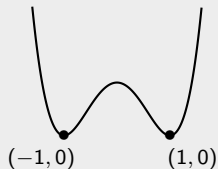
La dynamique de Langevin suramortie est métastable.

Le passage d'un domaine métastable à un autre correspond typiquement à une **transition** entre deux **états macroscopiques** du système (changements de forme de la molécule, mouvement d'un défaut dans un cristal...).

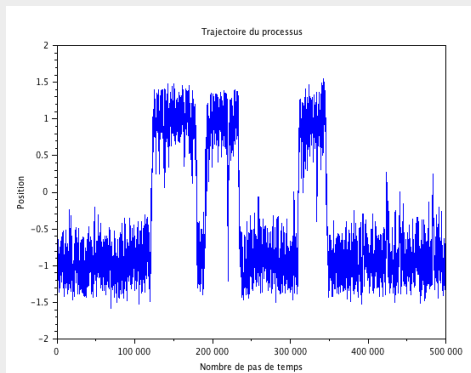
Problème majeur pour simuler l'évolution macroscopique du système à partir de son équation d'évolution (ici Langevin suramortie). En pratique, certaines transitions ne sont d'ailleurs même pas accessibles à partir des trajectoires du processus.

Illustration de la métastabilité

$$f(x) = (x - 1)^2(x + 1)^2$$



On trace l'évolution de la position du processus en fonction du temps.



Dynamique d'état-à-état

Supposons avoir un ensemble de domaines métastables $(\Omega_i)_{i=0,\dots,N}$ formant une partition de \mathbb{R}^d . Soit l'application

$$S : \mathbb{R}^d \rightarrow \{0, \dots, N\}$$

définie par

$$S(x) = j \text{ si } x \in \Omega_j.$$

La **dynamique d'état-à-état** est la dynamique

$$(S(X_t))_{t \geq 0}.$$

Comment peut-on simuler efficacement l'événement de sortie d'un domaine métastable (temps de sortie et prochain état) afin d'avoir accès à la dynamique d'état-à-état $(S(X_t))_{t \geq 0}$?

Méthodes de Monte Carlo cinétique

En pratique, pour **simuler efficacement l'événement de sortie d'un domaine métastable**, on utilise une méthode de Monte-Carlo cinétique.

Méthode de Monte Carlo cinétique : un **processus markovien de sauts** $(Z_t)_{t \geq 0}$ dans l'espace d'état $\{0, \dots, N\}$.

Ingrédient : les **taux de transition** entre les états

$$(k_{i,j})_{(i,j) \in \{0, \dots, N\}^2, i \neq j} \in (\mathbb{R}_+)^{N \times N}.$$

Méthodes de Monte Carlo cinétique

Supposons que

$$Z_0 = Y_0 \in \{0, \dots, N\}.$$

Alors :

$$\forall t \in [0, T_0), Z_t = Y_0 \quad \text{et} \quad Z_{T_0} = Y_1,$$

où le temps passé dans l'état Y_0 et prochain état $Y_1 \in \{0, \dots, N\} \setminus \{Y_0\}$ sont tels que :

1. $T_0 \sim \mathcal{E}\left(\sum_{\ell=0, \ell \neq Y_0}^N k_{Y_0, \ell}\right)$,
2. $Y_1 \perp\!\!\!\perp T_0$,
3. Y_1 a pour loi

$$\mathbb{P}[Y_1 = j] = k_{Y_0, j} / \sum_{\ell=0, \ell \neq Y_0}^N k_{Y_0, \ell}.$$

On itère ensuite.

Méthodes de Monte Carlo cinétique en dynamique moléculaire

Pour utiliser un algorithme de Monte Carlo cinétique en dynamique moléculaire, il nous faut les deux ingrédients suivant :

1. Une collection dénombrable d'états

$$\{0, \dots, N\}.$$

2. Chaque taux de transition

$k_{i,j}$ de l'état i vers l'état j .

Nous avons la collection d'états $\{0, \dots, N\}$. En pratique, le taux de transition $k_{i,j}$ est calculé avec la **formule d'Eyring-Kramers**.

Remarque : l'approximation de la dynamique d'état-à-état $(S(X_t))_{t \geq 0}$ en utilisant une méthode de Monte Carlo cinétique paramétrée par des taux de transition calculés avec la formule d'Eyring-Kramers est appelée la **théorie harmonique de l'état de transition (HTST)** dans la littérature physique.

La formule d'Eyring-Kramers

Supposons que :

- Pour chaque $i \in \{0, \dots, N\}$,

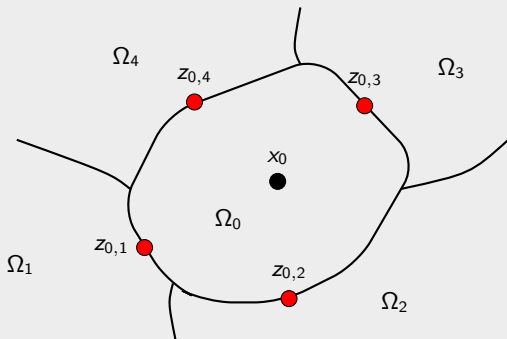
$$\arg \min_{\overline{\Omega}_i} f = \{x_i\} \subset \text{int } \Omega_i.$$

- Pour chaque paire d'états (i, j) telle que $i \neq j$ et $\partial\Omega_j \cap \partial\Omega_i \neq \emptyset$,

$$\arg \min_{\partial\Omega_j \cap \partial\Omega_i} f = \{z_{i,j}\},$$

et que

$z_{i,j}$ est un **point selle** de f .



La formule d'Eyring-Kramers

En pratique, le taux de transition de l'état i vers l'état j est calculé en utilisant la **formule d'Eyring-Kramers** :

$$k_{i,j}^{EK} = A_{i,j} e^{-\frac{2}{\hbar} (f(z_{i,j}) - f(x_i))}$$

où, pour la dynamique de Langevin suramortie, le préfacteur $A_{i,j}$ a pour expression :

$$A_{i,j} = \frac{|\lambda(z_{i,j})|}{2\pi} \frac{\sqrt{\det \text{Hess } f(x_i)}}{\sqrt{|\det \text{Hess } f(z_{i,j})|}},$$

où $\lambda(z_{i,j})$ est la valeur propre négative de la matrice hessienne de f en $z_{i,j}$.

Remarque : cette formule a un sens si les points critiques $z_{i,j}$ et x_i sont non dégénérés.

Revue de la littérature sur la loi d'Eyring-Kramers
et sur l'étude de l'événement de sortie à basse température

Principe :

- Etudier le comportement asymptotique des (exponentiellement) petites valeurs propres de l'opérateur

$$-L_{f,h}^{(0)} = -\frac{h}{2}\Delta + \nabla f \cdot \nabla \text{ sur } \mathbb{R}^d,$$

qui est l'**opérateur infinitésimal de la diffusion** $(X_t)_{t \geq 0}$.

- Relier ces valeurs propres à des temps moyens pour aller d'un minimum local de f vers des minima locaux de f plus bas en énergie.

Deux techniques :

1. **Théorie du potentiel** : [A. Bovier, M. Eckhoff, V. Gaynard et M. Klein].
2. **Analyse semi-classique** : [B. Helffer, F. Nier et M. Klein].

Outils très puissants qui s'appliquent dans des situations géométriques très générales.

Toutefois, ces résultats ne donnent pas une approximation de la dynamique par un processus de sauts. Par exemple, ils ne donnent pas d'information sur les taux de transition partant d'un voisinage d'un minimum global de f .

Principe : étudier le comportement asymptotique à basse température de l'événement de sortie (τ_Ω et X_{τ_Ω}) d'un domaine borné Ω de \mathbb{R}^d .

Plusieurs techniques :

1. **Théorie des grandes déviations :** [M.I. Freidlin et A.D. Wentzell] ont obtenu les limites suivantes :

$$\lim_{h \rightarrow 0} h \ln \mathbb{E}^\times [\tau_\Omega] \quad \text{et} \quad \lim_{h \rightarrow 0} h \ln \mathbb{P}^\times [X_{\tau_\Omega} \in \Sigma] \quad \text{où} \quad \Sigma \subset \partial\Omega.$$

Leurs résultats s'appliquent dans des situations géométriques très générales. Toutefois, il n'y a pas de terme d'erreur et ces résultats ne fournissent pas de préfacteur.

2. **Techniques analytiques :** [S. Kamin], [A. Devinatz et A. Friedman] et [B. Perthame].
3. **D'autres résultats :** [M.V. Day], [P. Mathieu], [N. Berglund], [T. Lelièvre et F. Nier] et [L. Miclo].

Dans cette thèse, nous avons utilisé une approche locale.

Rappel : nous avons introduit :

1. Les méthodes de Monte-Carlo cinétique pour échantillonner efficacement l'événement de sortie d'un état métastable.
2. La formule d'Eyring-Kramers pour calculer les taux de transition entre les états dans un algorithme de Monte-Carlo cinétique.

Désormais nous allons **justifier** l'utilisation des méthodes de Monte Carlo cinétique paramétrées par des taux de transition calculés avec la formule d'Eyring-Kramers pour approcher efficacement l'événement de sortie d'un domaine métastable pour le processus de Langevin surmaorti.

Remarque : certains algorithmes d'échantillonnage de dynamique métastable (*accelerated dynamics*) utilisent cette approximation. C'est le cas par exemple de l'algorithme *temperature accelerated dynamics* [A.F. Voter].

Partie II

Distribution quasi-stationnaire (QSD)
et expression des taux de transition

Distribution quasi-stationnaire : définition

Dans toute la suite,

$$f \in C^\infty(\bar{\Omega}, \mathbb{R})$$

et le domaine Ω est un ouvert connexe C^∞ et borné de \mathbb{R}^d . Rappelons que le processus $(X_t)_{t \geq 0}$ est le processus de Langevin suramorti :

$$dX_t = -\nabla f(X_t) dt + \sqrt{h} dB_t.$$

Soit le premier moment où $(X_t)_{t \geq 0}$ quitte Ω :

$$\tau_\Omega := \inf \{ t \geq 0 \mid X_t \notin \Omega \}.$$

Définition (QSD). Une QSD pour le processus $(X_t)_{t \geq 0}$ sur Ω est une **mesure** ν_h à support dans Ω telle que si $X_0 \sim \nu_h$ alors pour tout $t \geq 0$:

$$\mathcal{L}(X_t \mid t < \tau_\Omega) = \nu_h.$$

Un candidat pour être une QSD

L'extension de Friedrichs associée à la forme quadratique

$$\phi \in C_c^\infty(\Omega) \mapsto \frac{h}{2} \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 e^{-\frac{2}{h}f},$$

sur $L^2(\Omega, e^{-\frac{2}{h}f(x)} dx)$ est notée

$$-L_{f,h}^{D,(0)}.$$

C'est un opérateur non borné, auto-adjoint et strictement positif dont le domaine est $H_0^1(\Omega) \cap H^2(\Omega)$.

Remarque : $-L_{f,h}^{D,(0)}$ est l'opérateur infinitesimal de la diffusion $(X_t)_{t \geq 0}$ avec conditions aux limites de Dirichlet sur $\partial\Omega$.

De plus $-L_{f,h}^{D,(0)}$ est à résolvante compacte, sa plus petite valeur propre $\lambda_h > 0$ est **simple** et tout vecteur propre associé à λ_h a un **signe** sur Ω .

Proposition. Soit u_h le vecteur propre associé à λ_h . Alors

$$\boxed{d\nu_h := \frac{u_h(x) e^{-\frac{2}{h}f(x)}}{\int_{\Omega} u_h e^{-\frac{2}{h}f}} dx} \text{ est une QSD.}$$

Dans la suite $u_h > 0$ et $\int_{\Omega} u_h^2 e^{-\frac{2}{h}f} = 1$.

Equilibre local et unicité de la QSD

Proposition.

- Le processus $(X_t)_{t \geq 0}$ admet une unique QSD ν_h sur Ω .
- Pour toute mesure de probabilité μ_0 dans Ω , si $X_0 \sim \mu_0$, alors :

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \mathcal{L}(X_t | t < \tau_\Omega) = \nu_h.$$

Proposition. Si $X_0 \sim \nu_h$ alors

$$\tau_\Omega \perp\!\!\!\perp X_{\tau_\Omega}.$$

De plus,

$$\tau_\Omega \sim \mathcal{E}(\lambda_h)$$

et la loi de X_{τ_Ω} admet une densité par rapport à la mesure de Lebesgue sur $\partial\Omega$ égale à :

$$z \in \partial\Omega \mapsto -\frac{1}{\beta\lambda_h} \frac{\partial_n u_h(z) e^{-\frac{2}{\hbar}f(z)}}{\int_\Omega u_h e^{-\frac{2}{\hbar}f}}.$$

Références : [C. Le Bris, T. Lelièvre, M. Luskin et D. Perrez],
[D. Villemonais et N. Champagnat], [G. Gong, M. Qian et Z. Zhao] et [R. Pinsky].

Définition de la métastabilité à l'aide de la QSD

Définition de la métastabilité. De manière informelle, pour le processus $(X_t)_{t \geq 0}$ et pour une condition initiale X_0 , un domaine $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ est métastable si la convergence vers la QSD ν_h est bien plus rapide que le temps de sortie de Ω .

Pour un domaine métastable Ω , on peut donc étudier l'événement de sortie de Ω (temps de sortie et point de sortie) en supposant que $(X_t)_{t \geq 0}$ est initialement distribué suivant la QSD :

$$X_0 \sim \nu_h.$$

Intérêt : donner **une expression des taux de transition** entre les états métastables $(\Omega_i)_{i=1, \dots, N}$ pour le processus de Langevin suramorti.

Notations

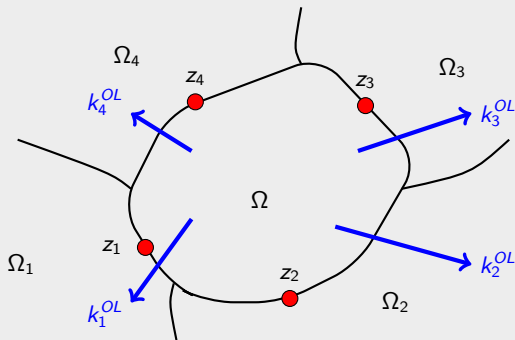
On note

$$\Omega = \Omega_0.$$

On abandonne la référence à l'état "0". De plus, le taux de transition entre l'état Ω et l'état Ω_j est simplement noté

$$k_j^{OL}$$

où "OL" fait référence au fait que l'on travaille avec le processus de Langevin suramorti.



Expression des taux de transition entre états

Soit τ_Ω le premier temps de sortie de Ω et ν_h la QSD du processus $(X_t)_{t \geq 0}$ sur Ω . Le taux de transition entre l'état Ω et l'état Ω_j est défini par :

$$k_j^{OL} = \frac{\mathbb{P}^{\nu_h} [X_{\tau_\Omega} \in \partial\Omega \cap \partial\Omega_j]}{\mathbb{E}^{\nu_h} [\tau_\Omega]} = -\frac{h \int_{\partial\Omega \cap \partial\Omega_j} \partial_n u_h e^{-\frac{2}{h}f}}{2 \int_\Omega u_h e^{-\frac{2}{h}f}}.$$

Pourquoi le choix $X_0 \sim \nu_h$ et les expressions des k_j^{OL} sont compatibles avec une méthode de Monte Carlo cinétique ?

Nous avons bien :

- 1 $\tau_\Omega \sim \mathcal{E}(\sum_\ell k_\ell^L)$.
- 2 X_{τ_Ω} et τ_Ω sont indépendants.

Il reste alors à justifier

$$k_j^{OL} = k_j^{EK} \text{ lorsque } h \rightarrow 0.$$

Partie III

Résultats obtenus sur l'événement de sortie d'un domaine borné
et sur la loi d'Eyring-Kramers
(Chapitre B du manuscrit)

Articles :

- G. Di Gesù, T. Lelièvre, D. Le Peutrec et B. N. *Sharp asymptotics of the First Exit Point Density for a Diffusion Process*, 2017. Sur arxiv.
- G. Di Gesù, T. Lelièvre, D. Le Peutrec et B. N. *Jump Markov models and transition state theory : the quasi-stationary distribution approach*, Faraday Discussions, 2016, **195 : 469-495**.

Cadre géométrique et distance d'Agmon

Cadre géométrique supposé dans toute la suite :

Le domaine Ω est un ouvert C^∞ borné et connexe de \mathbb{R}^d et $f \in C^\infty(\overline{\Omega}, \mathbb{R})$. De plus, f et $f|_{\partial\Omega}$ sont des fonctions de Morse et :

- La fonction f a un unique point critique x_0 dans Ω et

$$f(x_0) = \min_{\overline{\Omega}} f < \min_{\partial\Omega} f.$$

- La frontière de Ω est non-caractéristique, c'est-à-dire :

$$\partial_n f > 0 \text{ on } \partial\Omega.$$

Définition (distance d'Agmon). Soit $x \in \overline{\Omega}$. On définit :

$$g(x) := \begin{cases} |\nabla f(x)| & \text{si } x \in \Omega, \\ |\nabla_T f(x)| & \text{si } x \in \partial\Omega. \end{cases}$$

Pour $x, y \in \overline{\Omega}$, on définit :

$$d_a(x, y) := \inf_{\gamma \in \text{Lip}(x, y)} \int_0^1 g(\gamma(t)) |\gamma'(t)| dt.$$

- Soit $\{z_1, \dots, z_n\}$ l'ensemble des **minima locaux** de $f|_{\partial\Omega}$. Il est ordonné tel que

$$f(z_1) \leq \dots \leq f(z_n).$$

- Soit n_0 le nombre de **minima globaux** de $f|_{\partial\Omega}$. Nous avons alors :

$$f(z_1) = \dots = f(z_{n_0}) < f(z_{n_0+1}) \leq \dots \leq f(z_n).$$

- Pour chaque $j \in \{1, \dots, n\}$, on note B_{z_j} le **bassin d'attraction** dans $\partial\Omega$ de z_j pour la dynamique $\dot{x} = -\nabla_T f(x)$ dans la frontière. On définit ensuite :

$$B_{z_j}^c := \partial\Omega \setminus B_{z_j}.$$

- Pour chaque $j \in \{1, \dots, n\}$, soit un ouvert $\Sigma_j \subset \partial\Omega$ tel que

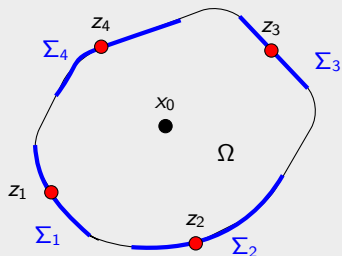
$$z_j \in \Sigma_j \text{ et } \overline{\Sigma_j} \subset B_{z_j}.$$

Les notations sur un exemple

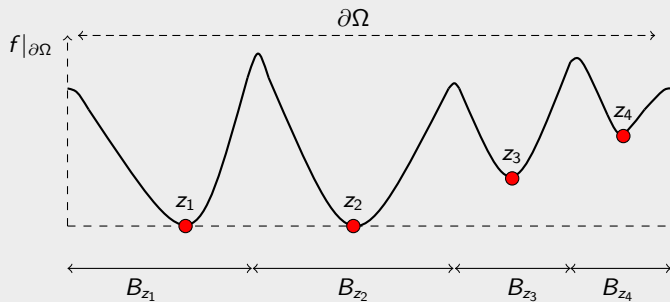
$$d = 2$$

$$n = 4$$

$$n_0 = 2$$



Représentation de $f|_{\partial\Omega}$:



Résultats sur l'événement de sortie $(\tau_\Omega, X_{\tau_\Omega})$

On rappelle que

$$\mathbb{E}^{\nu_h}[\tau_\Omega] = \lambda_h^{-1}$$

et

$$\mathbb{P}^{\nu_h}[X_{\tau_\Omega} \in \Sigma_j] = -\frac{h}{2\lambda_h} \frac{\int_{\Sigma_j} \partial_n u_h e^{-\frac{2}{h}f}}{\int_\Omega u_h e^{-\frac{2}{h}f}}.$$

Proposition. Dans la limite $h \rightarrow 0$:

$$\lambda_h = \frac{\sqrt{\det \text{Hess } f(x_0)}}{\sqrt{h \pi}} \sum_{k=1}^{n_0} \frac{\partial_n f(z_k)}{\sqrt{\det \text{Hess } f|_{\partial\Omega}(z_k)}} e^{-\frac{2}{h}(f(z_1)-f(x_0))} (1 + \mathcal{O}(h)).$$

Proposition. Dans la limite $h \rightarrow 0$:

$$\int_\Omega u_h e^{-\frac{2}{h}f} = \frac{\pi^{\frac{d}{4}}}{(\det \text{Hess } f(x_0))^{1/4}} h^{\frac{d}{4}} e^{-\frac{1}{h}f(x_0)} (1 + \mathcal{O}(h)).$$

Résultats sur l'événement de sortie $(\tau_\Omega, X_{\tau_\Omega})$

Théorème. Supposons que :

$$f(z_1) - f(x_0) > f(z_n) - f(z_1)$$

et que pour tout $j \in \{1, \dots, n\}$,

$$\inf_{z \in B_{z_j}^c} d_a(z, z_j) > \max[f(z_n) - f(z_j), f(z_j) - f(z_1)].$$

Alors, pour tout $j \in \{1, \dots, n\}$, dans la limite $h \rightarrow 0$:

$$\int_{\Sigma_j} \partial_n u_h e^{-\frac{2}{h}f} d\sigma = A_j(h) e^{-\frac{1}{h}(2f(z_j) - f(x_0))} (1 + \mathcal{O}(h)),$$

où

$$A_j(h) = -2 \frac{(\det \text{Hess } f(x_0))^{1/4} \partial_n f(z_j) \pi^{\frac{d-2}{4}}}{\sqrt{\det \text{Hess } f|_{\partial\Omega}(z_j)}} h^{\frac{d-6}{4}}.$$

Résultats sur l'événement de sortie $(\tau_\Omega, X_{\tau_\Omega})$

Corollaire. Sous les hypothèses du Théorème 1, nous avons pour tout $j \in \{1, \dots, n\}$, lorsque $h \rightarrow 0$:

$$\mathbb{P}^{\nu_h}[X_{\tau_\Omega} \in \Sigma_j] = \frac{\partial_n f(z_j)}{\sqrt{\det \text{Hess } f|_{\partial\Omega}(z_j)}} \left(\sum_{k=1}^{n_0} \frac{\partial_n f(z_k)}{\sqrt{\det \text{Hess } f|_{\partial\Omega}(z_k)}} \right)^{-1} e^{-\frac{2}{h}(f(z_j)-f(z_1))} \times (1 + \mathcal{O}(h)).$$

Corollaire. Supposons que les hypothèses du Théorème 1 soient satisfaites. Soit $\ell \in \{1, \dots, n\}$. Supposons que Ω_ℓ soit tel que $\partial\Omega_\ell \cap \partial\Omega = \Sigma_\ell$. Alors, nous avons lorsque $h \rightarrow 0$:

$$k_\ell^{OL} = \frac{\partial_n f(z_\ell)}{\sqrt{h\pi}} \frac{\sqrt{\det \text{Hess } f(x_0)}}{\sqrt{\det \text{Hess } f|_{\partial\Omega}(z_\ell)}} e^{-\frac{2}{h}(f(z_\ell)-f(x_0))} (1 + \mathcal{O}(h)).$$

Remarque : le préfacteur qui apparaît dans l'équivalent de k_j^{OL} est celui attendu pour un **point selle généralisé** de f au bord.

Stratégie de la preuve du Théorème

On veut étudier u_h et plus particulièrement

$$\partial_n u_h = \nabla u_h \cdot \mathbf{n}.$$

Premier ingrédient de départ : pour h petit ([B. Helffer et F. Nier]),

$$\text{Ran} \mathbf{1}_{[0, \sqrt{h}]}(-L_{f,h}^{D,(0)}) = \text{Vect } u_h.$$

Deuxième ingrédient de départ : ∇u_h est un vecteur propre associé à la valeur propre λ_h de l'opérateur :

$$-L_{f,h}^{(1)} = -\frac{h}{2} \Delta + \nabla f \cdot \nabla + \text{Hess } f,$$

avec conditions aux limites sur $\partial\Omega$: $\mathbf{t} \cdot \nabla = 0$, $\text{div} \left(e^{-\frac{2}{h}f} \cdot \nabla \right) = 0$, que l'on note $-L_{f,h}^{D,(1)}$.

Ainsi,

$$\nabla u_h \in \text{Ran} \mathbf{1}_{[0, \sqrt{h}]}(-L_{f,h}^{D,(1)}).$$

De plus, pour h petit ([B. Helffer et F. Nier]),

$$\dim \text{Ran} \mathbf{1}_{[0, \sqrt{h}]}(-L_{f,h}^{D,(1)}) = n.$$

Stratégie de la preuve : nous construisons des quasi-modes que nous projetons sur $\text{Ran} \mathbf{1}_{[0, \sqrt{h}]}(-L_{f,h}^{D,(0)}) = \text{Vect } u_h$ et $\text{Ran} \mathbf{1}_{[0, \sqrt{h}]}(-L_{f,h}^{D,(1)})$.

Preuve du Théorème : construction des quasi-modes

1. Pour $\text{Ran } \mathbf{1}_{[0, \sqrt{h}]}(-L_{f,h}^{D,(0)}) = \text{Vect } u_h$. Une bonne approximation de u_h est donnée par :

$$\tilde{u} = \frac{\chi}{\sqrt{\int_{\Omega} \chi^2 e^{-\frac{2}{h}f}}}, \text{ où } \chi \in C_c^\infty(\Omega) \text{ et } \chi = 1 \text{ sur } \{x \in \Omega, d(x, \partial\Omega) > \varepsilon\}.$$

En effet, pour tout $\delta > 0$, en prenant ε petit, il existe $C > 0$ tel que pour h petit,

$$\left\| \left(\mathbf{1} - \mathbf{1}_{[0, \sqrt{h}]}(-L_{f,h}^{D,(0)}) \right) \tilde{u} \right\|^2 \leq C \sqrt{h} \frac{\int_{\Omega} |\nabla \chi|^2 e^{-\frac{2}{h}f}}{\int_{\Omega} \chi^2 e^{-\frac{2}{h}f}} \leq C e^{-\frac{2}{h}(f(z_1) - f(x_0) - \delta)}.$$

2. Pour $\text{Ran } \mathbf{1}_{[0, \sqrt{h}]}(-L_{f,h}^{D,(1)})$. On construit une base orthonormale $(\psi_j, j \in \{1, \dots, n\})$ de $\text{Ran } \mathbf{1}_{[0, \sqrt{h}]}(-L_{f,h}^{D,(1)})$ pour y décomposer ∇u_h :

$$\partial_{\mathbf{n}} u_h = \sum_{j=1}^n \langle \nabla u_h, \psi_j \rangle \psi_j \cdot \mathbf{n}.$$

Nous évaluons ensuite les quantités $\langle \nabla u_h, \psi_j \rangle \psi_j \cdot \mathbf{n}$ sur chaque ouvert Σ_k , $k \in \{1, \dots, n\}$.

Construction de la base orthonormale $(\psi_j, j \in \{1, \dots, n\})$

Pour construire $(\psi_j, j \in \{1, \dots, n\})$, nous projetons des quasi-modes $\tilde{\psi}_j$. Notre preuve s'appuie sur des techniques développées dans [B. Helffer et J. Sjöstrand], [B. Helffer et F. Nier] et [D. Le Peutrec].

Les étapes de la preuve :

1. Nous avons dû construire les quasi-modes $\tilde{\psi}_j$ de manière non locale afin que les erreurs de projection soient suffisamment petites :

$$\left\| \left(1 - \mathbf{1}_{[0, \sqrt{h}]}(-L_{f,h}^{D,(1)}) \right) \tilde{\psi}_j \right\|^2 \leq C e^{-\frac{2}{h} \max[f(z_n) - f(z_j), f(z_j) - f(z_1)]} e^{-\frac{\epsilon}{h}}.$$

Nous avons pour cela construit des opérateurs $-L_{f,h}^{(1)}$ avec conditions aux limites mixtes de Dirichlet et Neumann sur le bord de sous domaines arbitrairement grands de Ω ([V. Gol'dshtein, I. Mitrea et M. Mitrea] et [T. Jacab, I. Mitrea et M. Mitrea]).

2. Nous avons dû étendre les inégalités d'Agmon à des domaines arbitrairement grands dans Ω . Les constructions et les comparaisons WKB ont été aussi étendues à des voisinages arbitrairement grands de domaines inclus dans B_{z_j} .
3. Ces points ont notamment nécessité l'étude des propriétés la distance d'Agmon d_a et des géodésiques sur l'ensemble du domaine $\bar{\Omega}$.

Nous avons étendu les résultats sur $\mathbb{P}^{\nu_h}[X_{\tau_\Omega} \in \Sigma_j]$ à

1. Des domaines $\Sigma_j \subset B_{z_j}$ ne contenant pas z_j . Ces résultats ont permis de mettre en avant **l'importance du préfacteur** pour comparer les flux de sortie autour de points de la frontière ayant la même énergie.
2. Des **conditions initiales déterministes** $X_0 = x \in \Omega$ suffisamment basses en énergie (conditions initiales considérées dans la théorie des grandes déviations).

Simulations numériques

Objectifs des simulations numériques :

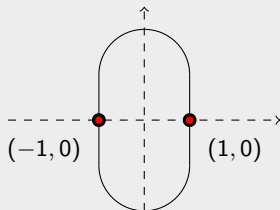
- Vérifier les résultats du Corollaire (préfacteurs et taux de décroissance exponentielle).
- Vérifier la nécessité d'une hypothèse sur la distance d'Agmon entre z_j et $B_{z_j}^c$ pour obtenir les résultats du Corollaire.

Nous présentons

1. deux **"bons"** cas où toutes les hypothèses du Corollaire sont satisfaites,
2. un **"mauvais"** cas où toutes les hypothèses du Corollaire sont satisfaites sauf l'hypothèse sur la distance d'Agmon d_a .

Dans toute la suite le domaine $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ est

$$\Omega = [0, 1]^2 \cup \{(x, y) \mid x^2 + (y - 1)^2 < 1\} \cup \{(x, y) \mid x^2 + (y + 1)^2 < 1\}.$$



Bons cas : le potentiel f

Considérons pour $a > 0$, le potentiel

$$f(x, y) = x^2 + y^2 - ax.$$

Toutes les hypothèses du Corollaire sont satisfaites pour

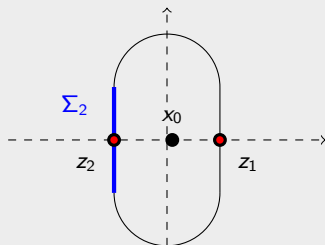
$$a < 1/9.$$

Pour ce potentiel et ce domaine :

$$n = 2, \quad z_1 = (1, 0), \quad z_2 = (-1, 0) \text{ et } f(z_1) < f(z_2).$$

On considère ensuite

$$\Sigma_2 = \{y \in \mathbb{R}^2, \exists t \in [0, 1] \text{ tel que } y = t(-1, -1) + (1-t)(-1, 1)\} \subset B_{z_2}.$$



Domaine Ω , les points z_1 , z_2 et x_0 et Σ_2

Les deux bon cas

Pour $a = \frac{1}{10}$ et $a = \frac{1}{20}$, nous traçons :

- Le résultat numérique $F : \frac{2}{h} \mapsto \ln \mathbb{P}^{\nu_h}[X_{\tau_\Omega} \in \Sigma_2]$.
- Le résultat théorique

$$G : \frac{2}{h} \mapsto \ln \left(\frac{\partial_n f(z_2) \sqrt{\det \text{Hess } f|_{\partial\Omega}(z_1)}}{\partial_n f(z_1) \sqrt{\det \text{Hess } f|_{\partial\Omega}(z_2)}} \right) - \frac{2}{h}(f(z_2) - f(z_1)).$$

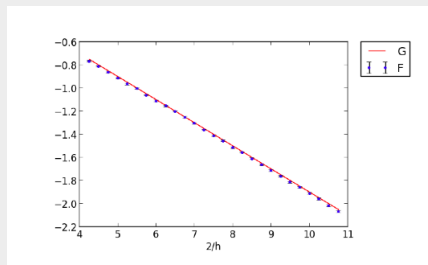


FIGURE : Logarithme de $\mathbb{P}^{\nu_h}[X_{\tau_\Omega} \in \Sigma_2]$ comme fonction de $\frac{2}{h}$: comparaison du résultat théorique (G) avec le résultat numérique (fonction F , $dt = 5 \cdot 10^{-3}$); $a = 1/10$.

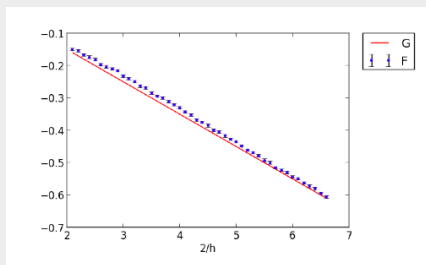


FIGURE : Logarithme de $\mathbb{P}^{\nu_h}[X_{\tau_\Omega} \in \Sigma_2]$ comme fonction de $\frac{2}{h}$: comparaison du résultat théorique (G) avec le résultat numérique (fonction F , $dt = 2 \cdot 10^{-3}$); $a = 1/20$.

Mauvais cas

Le potentiel f est

$$f(x, y) = (y^2 - 2 a(x))^3$$

où

$$a(x) = a_1 x^2 + b_1 x + 0.5,$$

où les réels a_1 et b_1 sont choisis tels que $a(-0.95) = 0$ et $a(1) = 1/4$, pour obtenir deux "corniches" rejoignant $(-0.95, 0)$ à $B_{z_2}^c$ sur lesquelles $\nabla f = 0$.

Pour ce potentiel :

$$n = 2, \quad z_1 = (1, 0), \quad z_2 = (-1, 0) \text{ et } f(z_1) < f(z_2).$$

Toutes les hypothèses du corollaire sont satisfaites **excepté** :

- f et $f|_{\partial\Omega}$ ne sont pas des fonctions de Morse mais les matrices hessienne de $f|_{\partial\Omega}$ en z_1 et z_2 sont inversibles.
- $\inf_{z \in B_{z_2}^c} d_a(z, z_2) < f(z_2) - f(z_1)$.

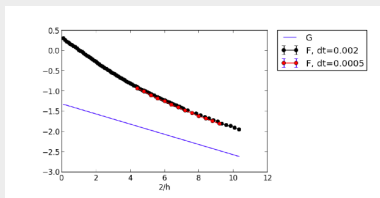


FIGURE : Logarithme de $\mathbb{P}^{\nu} h[X_{T,\Omega} \in \Sigma_2]$ comme fonction de $\frac{z}{h}$: comparaison du résultat théorique (G) avec le résultat numérique (fonction F , $dt = 2.10^{-3}$ et $dt = 5.10^{-4}$).

Partie IV

Autres travaux et perspectives

Autres travaux :

- Que se passe-t'il lorsque $f|_{\partial\Omega}$ n'est plus une fonction de Morse ?

B. N. *Sharp estimate of the mean exit time of a bounded domain in the zero white noise limit*, 2017. Sur arxiv.

- Que se passe-t'il lorsque f a plusieurs points critiques dans Ω ?

G. Di Gesù, T. Lelièvre, D. Le Peutrec et B. N. *The exit of a metastable state : concentration on the low energy saddle points*, 2017. Bientôt sur arxiv.

- Que se passe lorsque la QSD est susceptible de se répartir dans plusieurs puits de potentiel ?

D. Le Peutrec et B. N. *Repartition of the quasi-stationary distribution and first exit point density for a double-well potential*, 2017. Bientôt sur arxiv.

Pour le processus de Langevin suramorti :

1. Généraliser les résultats du Chapitre B lorsque
 - f a des vrais points selles sur $\partial\Omega$,
 - f a plusieurs points critiques dans Ω .
2. Que peut-on dire de la corrélation quand $h \rightarrow 0$ entre τ_Ω et X_{τ_Ω} lorsque $X_0 = x \in \Omega$?

Etudier le comportement asymptotique précis quand $h \rightarrow 0$ de l'événement de sortie d'un domaine borné pour :

1. Des diffusions **elliptiques non réversibles**. Par exemple :

$$dX_t = -\nabla f(X_t)dt + \mathbf{J} \nabla f(X_t) + \sqrt{h} dB_t, \quad \text{où } {}^t\mathbf{J} = -\mathbf{J}.$$

2. Le processus de Langevin (q_t, p_t)

$$\begin{cases} dq_t = p_t dt, \\ dp_t = -\nabla f(q_t)dt - \gamma p_t dt + \sqrt{h\gamma} dB_t. \end{cases}$$

Sur \mathbb{R}^{2d} : étude des petites valeurs propres des opérateurs de type Kramers Fokker-Planck par [F. Hérau, M. Hitrik et J. Sjöstrand].