

Dynamiques réduites et application à la simulation moléculaire

Frédéric Legoll

ENPC LAMI et INRIA

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

Travail en commun avec Tony Lelièvre (ENPC et INRIA)

Séminaire de mathématiques appliquées, Collège de France

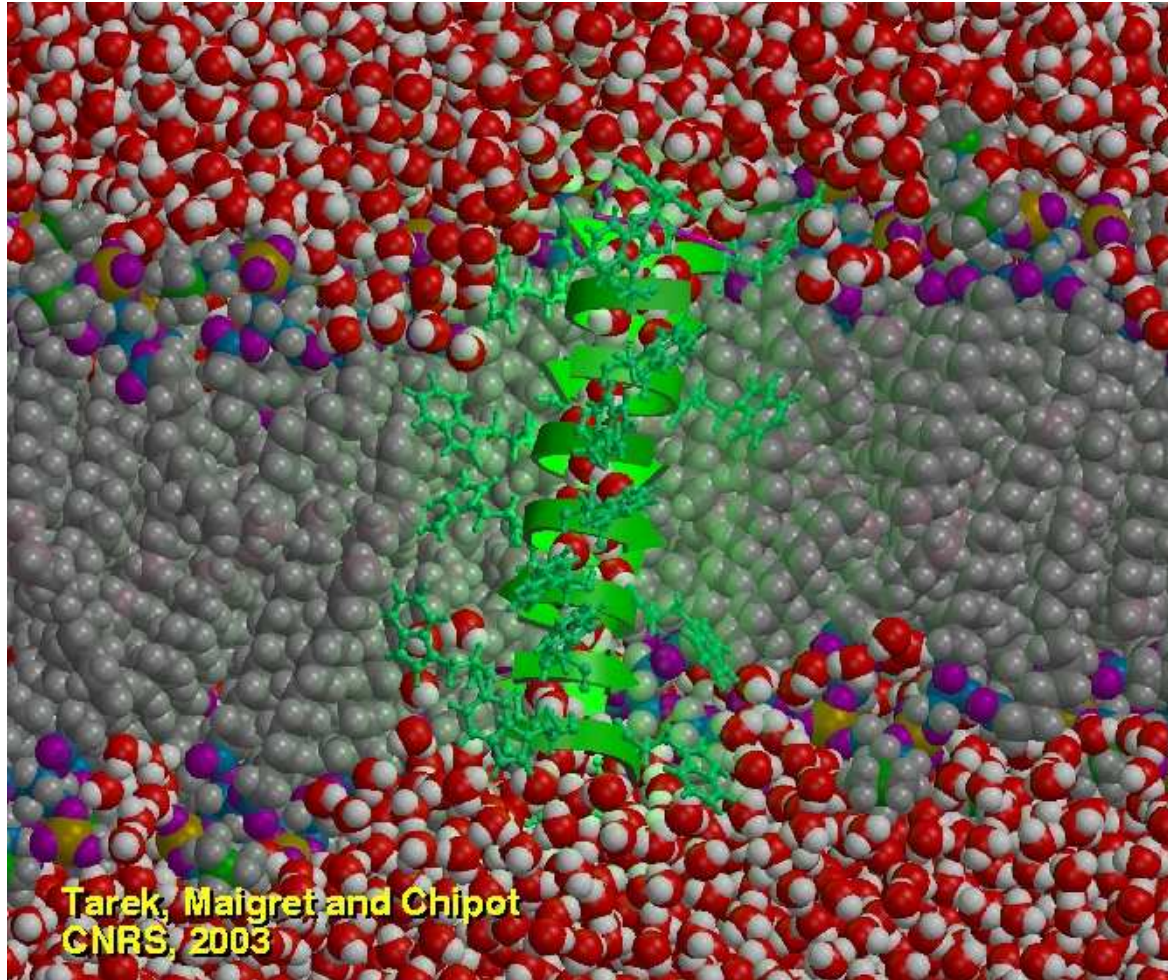
On s'intéresse à des systèmes modélisés à l'échelle atomique:

- l'état du système est décrit par les positions x_i et les impulsions p_i de chaque atome (particule classique).
- taille des systèmes: $\leq 10^{10}$ atomes
- échelle d'espace \sim distance interatomique $\sim 10^{-10}$ mètre
- échelle de temps $\sim 10^{-15}$ seconde

Modélisation utile pour de très nombreuses applications en

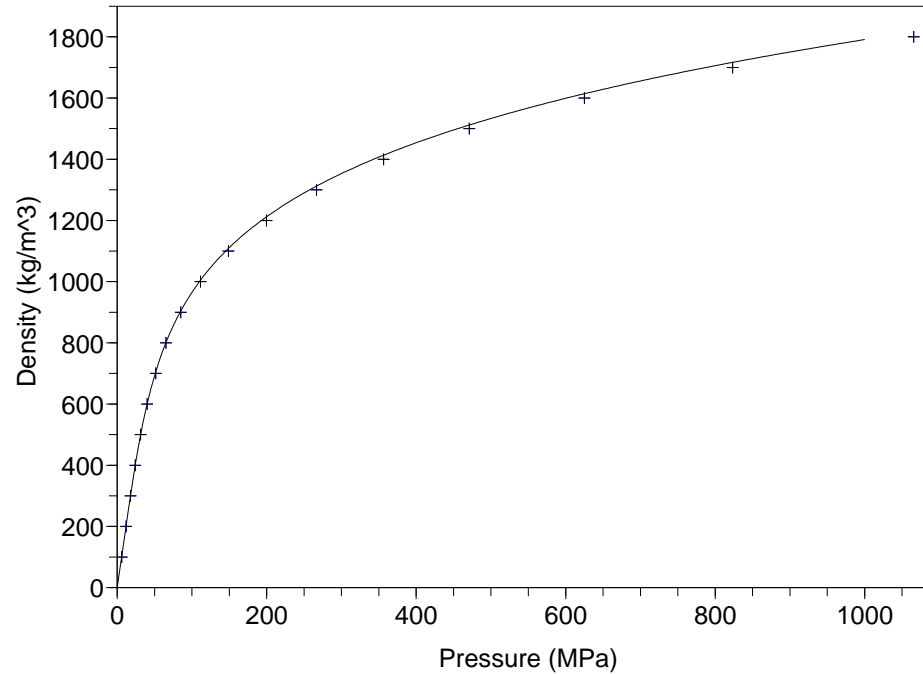
- biologie moléculaire
- science des matériaux
- ...

bien que les systèmes simulés soient très petits: $1 \text{ mm}^3 \sim 10^{21}$ atomes.



Chris Chipot, CNRS Nancy

Transport d'ions potassium dans un canal à travers la membrane cellulaire



Fluides: calcul de la **loi d'état** macroscopique $P(\rho, T)$ à partir d'une description atomistique

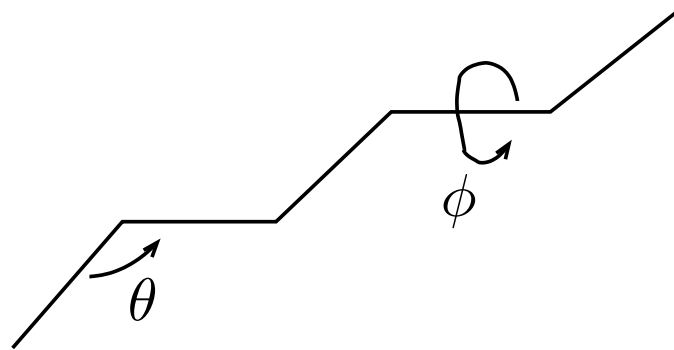
On se donne une énergie d'interaction $V(X) = V(x_1, x_2, \dots, x_n)$.

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

- Fluides simples: $V(X) = \sum_{i < j} V_2(|x_i - x_j|)$, avec par exemple

$$V_2(r) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - 2 \frac{\sigma^6}{r^6} \right), \text{ le potentiel de Lennard-Jones}$$

- Alcanes: $V(X) = \sum_i V_2(x_{i+1} - x_i) + \sum_i V_3(\theta_i) + \sum_i V_4(\cos \phi_i)$



Première classe: **moyennes thermodynamiques** selon la mesure de Boltzmann-Gibbs:

$$\langle \Phi \rangle = \int_{\mathbb{R}^n} \Phi(X) d\mu, \quad d\mu = Z^{-1} \exp(-\beta V(X)) dX, \quad X \in \mathbb{R}^n$$

avec $\beta = 1/(k_B T)$, et $Z = \int_{\mathbb{R}^n} \exp(-\beta V(X)) dX$

Le choix de Φ dépend de la quantité macroscopique qu'on cherche à reproduire: distance bout-à-bout moyenne pour un polymère, pression, ...

Difficulté pour calculer $\langle \Phi \rangle$: la très **grande dimension** ($n \geq 10^5$).

→ méthodes de Monte Carlo, typiquement fondées sur des chaînes de Markov.

Une méthode typique:

- considérer X_t solution de l'équation différentielle stochastique

$$dX_t = -\nabla V(X_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} dW_t \quad \text{dans } \mathbb{R}^n$$

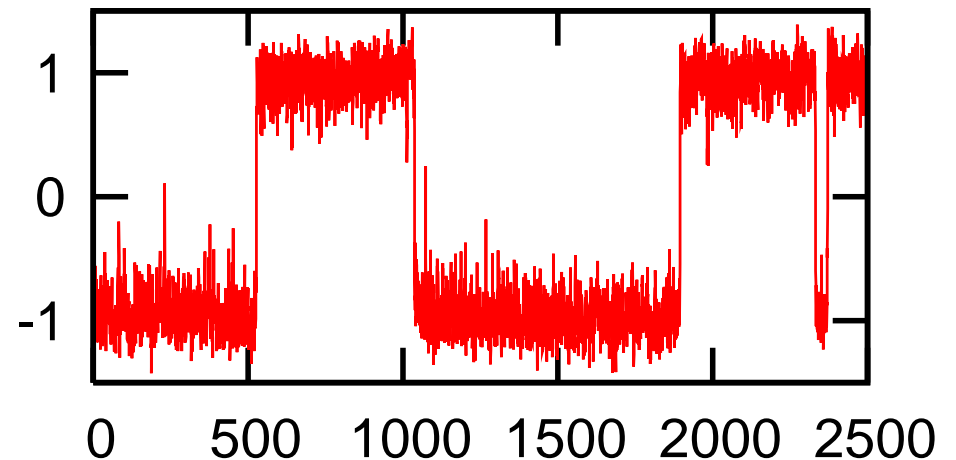
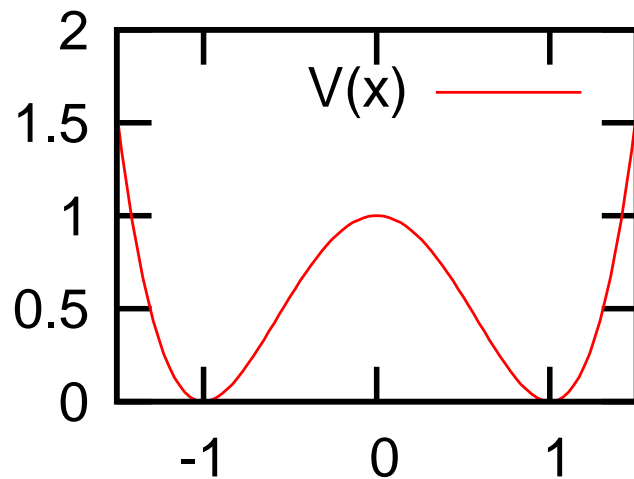
(dynamique de **Langevin** amortie).

- sous de bonnes hypothèses, cette dynamique est **ergodique** pour la mesure μ : pour μ -presque toute condition initiale X_0 ,

$$\frac{1}{T} \int_0^T \Phi(X_t) dt \longrightarrow \int_{\mathbb{R}^n} \Phi(X) d\mu \quad \text{p.s.}$$

De plus, la loi de X_t converge vers la mesure de Gibbs quand $t \rightarrow \infty$.

Génériquement, V a plusieurs minima locaux, séparés par de grandes **barrières**. La trajectoire X_t reste très longtemps dans chacun de ces puits avant d'en sortir.



- le **temps de résidence** dans chacun des puits est une **grandeur d'intérêt**.
- très souvent, on peut caractériser l'appartenance à un puits par la connaissance d'une coordonnée réduite $\xi(X)$, qu'on suppose ici scalaire.

$$dX_t = -\nabla V(X_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} dW_t \quad \text{dans } \mathbb{R}^n$$

On se **donne** une coordonnée réduite scalaire: $\xi : \mathbb{R}^n \mapsto \mathbb{R}$.

On **cherche une dynamique** $t \mapsto z_t$ qui approche $\xi(X_t)$:

- **conservation des propriétés d'équilibre (temps long):**

quand X est distribué selon $d\mu = Z^{-1} \exp(-\beta V(X)) dX$, la coordonnée réduite $\xi(X)$ est distribuée selon la mesure $\exp(-\beta A(z)) dz$.

On souhaite que la dynamique z_t soit ergodique pour $\exp(-\beta A(z)) dz$.

- retrouver dans z_t certaines informations **dynamiques** présentes dans $\xi(X_t)$.

Approches reliées: Mori-Zwanzig, réduction de dimension dans les EDS (par averaging, ...).

Différentes façons d'estimer la distance entre z_t et $\xi(X_t)$:

- distribution de ces variables aléatoires à un instant t donné:

$$\text{loi de } z_t \approx \text{loi de } \xi(X_t)$$

Ceci ne donne pas accès aux corrélations en temps . . .

Estimations analytiques

- convergence de la loi des trajectoires:

$$\text{loi de } (z_t)_{0 \leq t \leq T} \approx \text{loi de } (\xi(X_t))_{0 \leq t \leq T}$$

Ceci implique la convergence des temps de sortie d'un domaine (intervalle) donné I :

$$\inf \{t; z_t \notin I \mid z_0 \in I\} \approx \inf \{t; \xi(X_t) \notin I \mid \xi(X_0) \in I\}$$

Résultats numériques

- **Construction** d'une dynamique réduite
- **Estimation** de sa qualité en terme de marginales à chaque instant
[Argument inspiré des travaux de F. Otto et D. Dizdar.]
- **Exemples numériques:** temps de résidence dans un domaine

Partant de la dynamique sur $X_t \in \mathbb{R}^n$, on obtient

$$\begin{aligned}d[\xi(X_t)] &= \nabla\xi(X_t) \cdot dX_t + \beta^{-1} \Delta\xi(X_t) dt \\&= (-\nabla V \cdot \nabla\xi + \beta^{-1} \Delta\xi)(X_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} \nabla\xi(X_t) \cdot dW_t \\&= (-\nabla V \cdot \nabla\xi + \beta^{-1} \Delta\xi)(X_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} |\nabla\xi|(X_t) dB_t\end{aligned}$$

où $dB_t = \frac{\nabla\xi(X_t) \cdot dW_t}{|\nabla\xi|(X_t)}$: B_t est un mouvement brownien mono-dimensionnel.

Partant de la dynamique sur $X_t \in \mathbb{R}^n$, on obtient

$$\begin{aligned}d[\xi(X_t)] &= \nabla \xi(X_t) \cdot dX_t + \beta^{-1} \Delta \xi(X_t) dt \\&= (-\nabla V \cdot \nabla \xi + \beta^{-1} \Delta \xi)(X_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} \nabla \xi(X_t) \cdot dW_t \\&= (-\nabla V \cdot \nabla \xi + \beta^{-1} \Delta \xi)(X_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} |\nabla \xi|(X_t) dB_t\end{aligned}$$

où $dB_t = \frac{\nabla \xi(X_t) \cdot dW_t}{|\nabla \xi|(X_t)}$: B_t est un mouvement brownien mono-dimensionnel.

$$\begin{aligned}\tilde{b}(t, z) &:= \mathbb{E} [(-\nabla V \cdot \nabla \xi + \beta^{-1} \Delta \xi)(X_t) \mid \xi(X_t) = z] \\ \tilde{\sigma}^2(t, z) &:= \mathbb{E} [|\nabla \xi|^2(X_t) \mid \xi(X_t) = z]\end{aligned}$$

On considère

$$d\tilde{z}_t = \tilde{b}(t, \tilde{z}_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} \tilde{\sigma}(t, \tilde{z}_t) dB_t, \quad \tilde{z}_0 = \xi(X_0)$$

Alors, pour tout temps t , la loi de \tilde{z}_t est égale à la loi de $\xi(X_t)$ (Gyongy 1986)

Cependant, $\tilde{b}(t, z)$ et $\tilde{\sigma}(t, z)$ sont **très difficiles** à calculer en pratique.

$$dX_t = -\nabla V(X_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} dW_t \quad \text{de densité } \psi(t, X)$$

$$\begin{aligned} \partial_t \psi &= \operatorname{div} (\psi \nabla V) + \beta^{-1} \Delta \psi \\ &= \partial_x (\psi \partial_x V) + \partial_y (\psi \partial_y V) + \beta^{-1} \partial_{xx} \psi + \beta^{-1} \partial_{yy} \psi \end{aligned}$$

La densité de $\xi(X_t) = x_t$ est $\bar{\psi}(t, x) = \int_{\mathbb{R}} \psi(t, x, y) dy$:

$$\begin{aligned} \partial_t \bar{\psi} &= \partial_x \left(\int \psi \partial_x V dy \right) + \beta^{-1} \partial_{xx} \bar{\psi} \\ &= \partial_x (\bar{\psi} \tilde{b}) + \beta^{-1} \partial_{xx} \bar{\psi} \quad \text{avec} \quad \tilde{b}(t, x) = \frac{\int \psi(t, x, y) \partial_x V(x, y) dy}{\bar{\psi}(t, x)} \end{aligned}$$

On reconnaît l'équation de Fokker-Planck associée à

$$dx_t = -\tilde{b}(t, x_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} dB_t$$

Enfin, on remarque que $\tilde{b}(t, x) = \mathbb{E} [\partial_x V(X_t) \mid \xi(X_t) = x]$

Idée: on va **approcher**

$$\begin{aligned}\tilde{b}(t, z) &= \mathbb{E} [(-\nabla V \cdot \nabla \xi + \beta^{-1} \Delta \xi) (X_t) \mid \xi(X_t) = z] \\ \text{par } b(z) &:= \mathbb{E}_\mu [(-\nabla V \cdot \nabla \xi + \beta^{-1} \Delta \xi) (X) \mid \xi(X) = z]\end{aligned}$$

Motivation: $\tilde{b}(t, z) \approx b(z)$ si le temps typique pour atteindre l'équilibre dans la sous-variété

$$\Sigma_z = \{X \in \mathbb{R}^n, \quad \xi(X) = z\}$$

est beaucoup **plus court** que le temps caractéristique d'évolution de $\xi(X_t)$.

On considère alors la **dynamique réduite**

$$\boxed{dz_t = b(z_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} \sigma(z_t) dB_t, \quad z_0 = \xi(X_0)}$$

avec $\sigma^2(z) := \mathbb{E}_\mu [|\nabla \xi|^2(X) \mid \xi(X) = z]$.

$$\begin{aligned}dX_t &= -\nabla V(X_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} dW_t \quad \rightarrow \quad \xi(X_t) \\dz_t &= b(z_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} \sigma(z_t) dB_t\end{aligned}$$

- OK du **point de vue statistique**: on montre que la dynamique réduite est ergodique pour $\exp(-\beta A(z))dz$.

z_t et $\xi(X_t)$ ont même mesure d'équilibre en temps long.

- Dans un cadre général, estimation de la différence entre les densités de z_t et de $\xi(X_t)$, à tout instant t .

$$dX_t = -\nabla V(X_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} dW_t$$

La densité $\psi(t, X)$ de X_t vérifie l'équation de Fokker-Planck

$$\partial_t \psi = \operatorname{div} (\psi \nabla V) + \beta^{-1} \Delta \psi = \beta^{-1} \operatorname{div} \left[\psi_\infty \nabla \left(\frac{\psi}{\psi_\infty} \right) \right]$$

avec $\psi_\infty(X) = Z^{-1} \exp(-\beta V(X))$.

On introduit l'entropie

$$H(\psi(t, \cdot) | \psi_\infty) := \int_{\mathbb{R}^n} \ln \left(\frac{\psi(t, X)}{\psi_\infty(X)} \right) \psi(t, X) dX,$$

qui vérifie

$$\|\psi(t, \cdot) - \psi_\infty\|_{L^1} \leq \sqrt{2 H(\psi(t, \cdot) | \psi_\infty)}.$$

$$\begin{aligned}\frac{d H(\psi(t, \cdot) | \psi_\infty)}{dt} &= \int \ln \left(\frac{\psi}{\psi_\infty} \right) \partial_t \psi \\ &= \int \ln \left(\frac{\psi}{\psi_\infty} \right) \beta^{-1} \operatorname{div} \left[\psi_\infty \nabla \left(\frac{\psi}{\psi_\infty} \right) \right] \\ &= -\beta^{-1} \int \left| \nabla \left[\ln \left(\frac{\psi}{\psi_\infty} \right) \right] \right|^2 \psi =: -\beta^{-1} I(\psi | \psi_\infty)\end{aligned}$$

Supposons que ψ_∞ est telle que il existe $\rho > 0$ telle que

$$H(\psi | \psi_\infty) \leq (2\rho)^{-1} I(\psi | \psi_\infty) \quad (\text{ISL})$$

pour toute densité de probabilité ψ .

Alors on obtient la convergence exponentielle de $\psi(t, \cdot)$ vers ψ_∞ :

$$\|\psi(t, \cdot) - \psi_\infty\|_{L^1} \leq \sqrt{2 H(\psi(t, \cdot) | \psi_\infty)} \leq C \exp(-\rho \beta^{-1} t)$$

La convergence est d'autant plus **rapide** que ρ est grand.

Convergence de la dynamique réduite

$$dX_t = -\nabla V(X_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} dW_t, \quad \text{de densité } \psi(t, X)$$

La densité de $\xi(X_t)$ est

$$\bar{\psi}(t, z) = \int_{\mathbb{R}^n} \psi(t, X) \delta(\xi(X) - z) = \int_{\Sigma_z} \psi(t, X) \frac{d\sigma_{\Sigma_z}}{|\nabla \xi|}$$

Nous avons introduit la dynamique réduite

$$dz_t = b(z_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} \sigma(z_t) dB_t, \quad z_0 = \xi(X_0)$$

Soit $\phi(t, z)$ la densité de z_t . On introduit l'entropie

$$H(\bar{\psi}|\phi) = \int_{\mathbb{R}} \ln \left(\frac{\bar{\psi}(t, z)}{\phi(t, z)} \right) \bar{\psi}(t, z) dz,$$

qui vérifie à nouveau $\int_{\mathbb{R}} |\bar{\psi}(t, z) - \phi(t, z)| dz \leq \sqrt{2 H(\bar{\psi}|\phi)}$

On va majorer $H(\bar{\psi}|\phi)$.

$$\Sigma_z = \{X \in \mathbb{R}^n, \xi(X) = z\}, \quad d\mu_z \propto \exp(-\beta V(X)) \delta_{\xi(X)-z}(dX)$$

- les mesures conditionnées $d\mu_z$ vérifient une inégalité de Sobolev logarithmique avec une constante ρ , uniforme en z . La mesure de Gibbs conditionnée à Σ_z peut être échantillonnée rapidement.

$$\Sigma_z = \{X \in \mathbb{R}^n, \xi(X) = z\}, \quad d\mu_z \propto \exp(-\beta V(X)) \delta_{\xi(X)-z}(dX)$$

- les mesures conditionnées $d\mu_z$ vérifient une inégalité de Sobolev logarithmique avec une constante ρ , uniforme en z . **La mesure de Gibbs conditionnée à Σ_z peut être échantillonnée rapidement.**
- **faible couplage** entre la dynamique dans Σ_z et dans la direction transverse: on demande “ $\nabla_{\nabla_{\xi^\perp}, \nabla_{\xi}} V$ petit”.

Si $\xi(x, y) = x$, faible couplage entre x et y , i.e. $\kappa = \|\partial_{xy} V\|_{L^\infty}$ petit.

A l'équilibre, $\xi \sim \exp(-\beta A(z)) dz$ avec $A'(z) = \int_{\Sigma_z} F(X) d\mu_z$

On a “ $F = \nabla_{\nabla_{\xi}} V$ ”, et on suppose que $\kappa = \|\nabla_{\Sigma_z} F\|_{L^\infty} < \infty$.

$$\Sigma_z = \{X \in \mathbb{R}^n, \xi(X) = z\}, \quad d\mu_z \propto \exp(-\beta V(X)) \delta_{\xi(X)-z}(dX)$$

- les mesures conditionnées $d\mu_z$ vérifient une inégalité de Sobolev logarithmique avec une constante ρ , uniforme en z . **La mesure de Gibbs conditionnée à Σ_z peut être échantillonnée rapidement.**
- **faible couplage** entre la dynamique dans Σ_z et dans la direction transverse: on demande “ $\nabla_{\nabla\xi^\perp, \nabla\xi} V$ petit”.

Si $\xi(x, y) = x$, faible couplage entre x et y , i.e. $\kappa = \|\partial_{xy} V\|_{L^\infty}$ petit.

A l'équilibre, $\xi \sim \exp(-\beta A(z)) dz$ avec $A'(z) = \int_{\Sigma_z} F(X) d\mu_z$

On a “ $F = \nabla_{\nabla\xi} V$ ”, et on suppose que $\kappa = \|\nabla_{\Sigma_z} F\|_{L^\infty} < \infty$.

- $|\nabla\xi|$ est **proche d'une constante** sur chaque Σ_z , soit

$$\lambda = \left\| \frac{|\nabla\xi|^2(X) - \sigma^2(\xi(X))}{\sigma^2(\xi(X))} \right\|_{L^\infty} \text{ est petit}$$

$$E(t) := H(\bar{\psi}|\phi) = \int_{\mathbb{R}} \ln \left(\frac{\bar{\psi}(t, z)}{\phi(t, z)} \right) \bar{\psi}(t, z) dz.$$

Théorème: sous les hypothèses précédentes, pour tout $t \geq 0$,

$$E(t) \leq C(\xi, \text{Cond. Init.}) \left(\lambda + \frac{\beta^2 \kappa^2}{\rho^2} \right) := C_1$$

Ainsi, si ξ est tel que

- ρ est grand (la dynamique est **très mélangeante** dans Σ_z),
- κ est petit (**faible couplage** entre la dynamique dans Σ_z et dans la direction transverse),
- λ est petit ($|\nabla \xi|$ est quasiment une **constante** dans chaque Σ_z),

alors la dynamique réduite est précise, au sens les lois de $\xi(X_t)$ et de z_t sont proches, uniformément en temps.

On a noté $\bar{\psi}(t, z)$ la densité de $\xi(X_t)$, et $\phi(t, z)$ la densité de z_t , solution de la dynamique réduite.

- en $t = 0$, les deux densités sont égales (en partant de C.I. cohérentes)
- en temps long, les **deux** densités convergent vers la mesure d'équilibre de $\xi(X)$, soit $\exp(-\beta A(z)) dz$ [ergodicité], et on a

$$\int_{\mathbb{R}} |\bar{\psi}(t, z) - \phi(t, z)| dz \leq C_2 \exp(-R\beta^{-1}t)$$

- notre estimation couvre le **régime transitoire**: pour tout $t \geq 0$,

$$\int_{\mathbb{R}} |\bar{\psi}(t, z) - \phi(t, z)| dz \leq \sqrt{2 H(\bar{\psi}|\phi)} = \sqrt{2C_1}$$

Cette estimation permet aussi de **guider le choix** de ξ , dans certains cas.

Idée de preuve dans le cas $X = (x, y)$, $\xi(X) = x$

$$\text{Fokker-Planck: } \partial_t \psi = \beta^{-1} \operatorname{div} \left[\psi_\infty \nabla \left(\frac{\psi}{\psi_\infty} \right) \right], \quad \psi_\infty = Z^{-1} \exp(-\beta V(x, y))$$

Soit $\bar{\psi}(t, x)$ la densité de $\xi(X_t) = x_t$, donnée par $\bar{\psi}(t, x) = \int \psi(t, x, y) dy$:

$$\partial_t \bar{\psi} = \beta^{-1} \partial_x \int \psi_\infty \partial_x \left(\frac{\psi}{\psi_\infty} \right) dy$$

On introduit l'énergie libre A définie par

$$\begin{aligned} \exp(-\beta A(x)) &= \int \psi_\infty(x, y) dy = Z^{-1} \int \exp(-\beta V(x, y)) dy \\ A'(x) &= \mathbb{E}_\mu [\partial_x V(X) \mid \xi(X) = x] \end{aligned}$$

La dynamique réduite est $dz_t = -A'(z_t) dt + \sqrt{2/\beta} dB_t$.

La densité $\phi(t, x)$ de z_t vérifie

$$\partial_t \phi = \beta^{-1} \partial_x \left[\phi_\infty \partial_x \left(\frac{\phi}{\phi_\infty} \right) \right], \quad \phi_\infty = \exp(-\beta A(x))$$

On considère

$$E(t) = H(\bar{\psi}|\phi) = \int_{\mathbb{R}} \ln \left(\frac{\bar{\psi}(t, x)}{\phi(t, x)} \right) \bar{\psi}(t, x) dx$$

et on introduit le “bon” terme de dérive $\tilde{b}(t, x) = \frac{\int \psi \partial_x V dy}{\int \psi dy}$ [Gyongy].

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= -\beta^{-1} I(\bar{\psi}|\phi) + \int_{\mathbb{R}} \bar{\psi} \partial_x \left(\ln \frac{\bar{\psi}}{\phi} \right) \left(A'(x) - \tilde{b}(t, x) \right) \\ &\leq -\beta^{-1} I(\bar{\psi}|\phi) + \frac{1}{2\alpha} \int_{\mathbb{R}} \bar{\psi} \left(\partial_x \left(\ln \frac{\bar{\psi}}{\phi} \right) \right)^2 + \frac{\alpha}{2} \int_{\mathbb{R}} \bar{\psi} \left(A'(x) - \tilde{b}(t, x) \right)^2 \\ &= \left(\frac{1}{2\alpha} - \beta^{-1} \right) I(\bar{\psi}|\phi) + \frac{\alpha}{2} (*) \end{aligned}$$

On voit que $\tilde{b}(t, x) = \int_{\mathbb{R}} \partial_x V(x, y) \nu_1^x(y) dy$ avec $\nu_1^x(y) \propto \psi(t, x, y)$, tandis que

$$A'(x) = \int_{\mathbb{R}} \partial_x V(x, y) \nu_2^x(y) dy \text{ avec } \nu_2^x(y) \propto \psi_{\infty}(x, y).$$

$$\begin{aligned} A'(x) - \tilde{b}(t, x) &= \int \partial_x V(x, y) \nu_1^x(y) dy - \int \partial_x V(x, y) \nu_2^x(y) dy \\ &= \int (\partial_x V(x, y_1) - \partial_x V(x, y_2)) \pi^x(y_1, y_2) dy_1 dy_2 \end{aligned}$$

$$\left| A'(x) - \tilde{b}(t, x) \right| \leq \|\partial_{xy} V\|_{L^\infty} \int |y_1 - y_2| \pi^x(y_1, y_2) dy_1 dy_2$$

avec $\int \pi^x(y_1, y_2) dy_2 = \nu_1^x(y_1)$ et $\int \pi^x(y_1, y_2) dy_1 = \nu_2^x(y_2)$. Optimise en π^x :

$$\begin{aligned} \left| A'(x) - \tilde{b}(t, x) \right| &\leq \|\partial_{xy} V\|_{L^\infty} W_1(\nu_1^x, \nu_2^x) \quad [\text{distance de Wasserstein}] \\ &\leq \frac{\|\partial_{xy} V\|_{L^\infty}}{\rho} \sqrt{I(\nu_1^x | \nu_2^x)} \quad [\text{Talagrand + ISL sur } \nu_2^x] \end{aligned}$$

Ainsi,

$$(*) = \int \bar{\psi} \left(A'(x) - \tilde{b}(t, x) \right)^2 \leq \frac{\|\partial_{xy} V\|_{L^\infty}^2}{\rho^2} \int \bar{\psi} I(\nu_1^x | \nu_2^x) \leq \frac{\|\partial_{xy} V\|_{L^\infty}^2}{\rho^2} I(\psi | \psi_\infty)$$

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &\leq \left(\frac{1}{2\alpha} - \beta^{-1} \right) I(\bar{\psi}|\phi) + \frac{\alpha}{2} \frac{\|\partial_{xy} V\|_{L^\infty}^2}{\rho^2} I(\psi|\psi_\infty) \\ &= \left(\frac{1}{2\alpha} - \beta^{-1} \right) I(\bar{\psi}|\phi) - \frac{\alpha\beta\|\partial_{xy} V\|_{L^\infty}^2}{2\rho^2} \partial_t H(\psi|\psi_\infty) \end{aligned}$$

On choisit $2\alpha = \beta$ pour annuler le premier terme:

$$\frac{dE}{dt} \leq -\frac{\beta^2\|\partial_{xy} V\|_{L^\infty}^2}{4\rho^2} \partial_t H(\psi|\psi_\infty)$$

On intègre en temps: sachant que $E(0) = 0$ et $H(\psi(t)|\psi_\infty) \geq 0$, on a

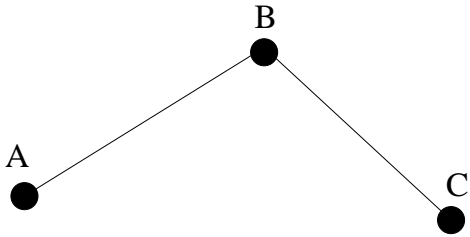
$$E(t) \leq \frac{\beta^2\|\partial_{xy} V\|_{L^\infty}^2}{4\rho^2} H(\psi(t=0)|\psi_\infty)$$

On a ainsi eu besoin de $\|\partial_{xy} V\|_{L^\infty} = \|\nabla_{\Sigma_z} F\|_{L^\infty} < +\infty$, et d'une ISL sur $\nu_2^x(dy) = \psi_\infty(x, y) dy$, e.g. marginales de $d\mu$ à $x = \xi(X)$ fixé.

L'énergie potentielle V est souvent de la forme

$$V_{\varepsilon}(X) = V_0(X) + \frac{1}{\varepsilon} q^2(X)$$

Exemple d'une molécule tri-atomique:



$$V(X) = \frac{1}{2\varepsilon} \left[(r_{AB} - \ell_0)^2 + (r_{BC} - \ell_0)^2 \right] + W(\theta_{ABC})$$

Exploiter cette structure pour aller plus loin?

$$V_\varepsilon(X) = V_0(X) + \frac{1}{\varepsilon} q^2(X) \quad \text{avec de plus } X \in \mathbb{R}^2$$

- Constante d'ISL pour la mesure μ conditionnée à $\{X; \xi(X) = z\}$:
Cette mesure charge essentiellement le voisinage des points X tels que $q(X) = 0$. Localement, mesure gaussienne, qui vérifie donc une ISL avec $\rho = 1/\text{variance}$. Si $\nabla\xi$ et ∇q sont colinéaires, alors la variance est $O(1)$, et $\rho_\varepsilon = O(1)$; sinon $\rho_\varepsilon = O(1/\varepsilon)$.

Estimation grossière dans un cas particulier

$$V_\varepsilon(X) = V_0(X) + \frac{1}{\varepsilon} q^2(X) \quad \text{avec de plus } X \in \mathbb{R}^2$$

- Constante d'ISL pour la mesure μ conditionnée à $\{X; \xi(X) = z\}$:
Cette mesure charge essentiellement le voisinage des points X tels que $q(X) = 0$. Localement, mesure gaussienne, qui vérifie donc une ISL avec $\rho = 1/\text{variance}$. Si $\nabla\xi$ et ∇q sont colinéaires, alors la variance est $O(1)$, et $\rho_\varepsilon = O(1)$; sinon $\rho_\varepsilon = O(1/\varepsilon)$.

- Estimation du couplage: $A'(z) = \int_{\Sigma_z} F(X) d\mu_z$, $\kappa_\varepsilon = \|\nabla_{\Sigma_z} F\|_{L^\infty}$?

$$\begin{aligned} F(X) &= \frac{\nabla V_\varepsilon \cdot \nabla \xi}{|\nabla \xi|^2} - \beta^{-1} \operatorname{div} \left(\frac{\nabla \xi}{|\nabla \xi|^2} \right) \\ &= \frac{2q(X)}{\varepsilon} \frac{\nabla q \cdot \nabla \xi}{|\nabla \xi|^2} + O(1) \quad \text{en supposant } \nabla \xi = O(1) \end{aligned}$$

Donc $\kappa_\varepsilon = O(1)$ si $\nabla q \cdot \nabla \xi = 0$, et $\kappa_\varepsilon = O(1/\varepsilon)$ si $\nabla q \cdot \nabla \xi \neq 0$.

$$E(t) \leq C(\xi, \text{Cond. Init.}) \left(\lambda + \frac{\beta^2 \kappa^2}{\rho^2} \right)$$

où λ mesure l'écart à une fonction constante de $|\nabla \xi|$.

- Si $\nabla \xi \cdot \nabla q = 0$, alors $\kappa_\varepsilon = O(1)$, tandis que $\rho_\varepsilon = O(1/\varepsilon)$: donc $\kappa_\varepsilon / \rho_\varepsilon = O(\varepsilon)$. En l'absence de λ , on obtient

$$\forall t \geq 0, \quad 0 \leq E(t) \leq C\varepsilon^2.$$

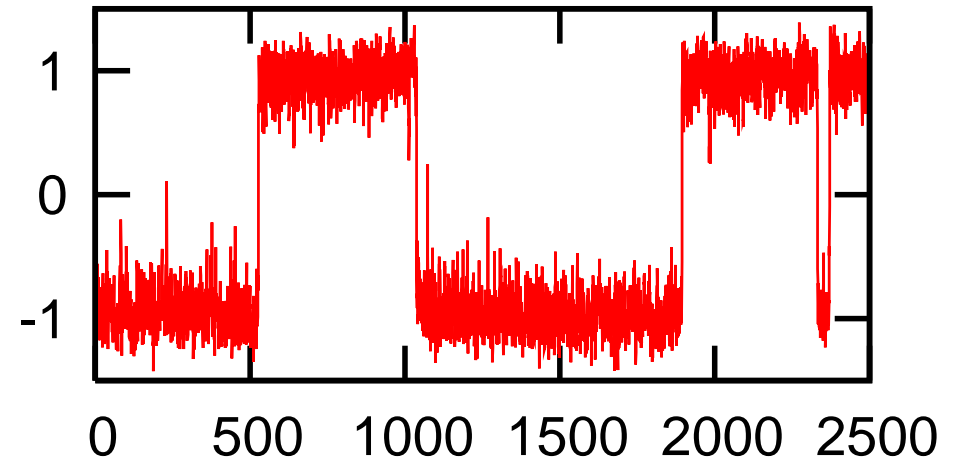
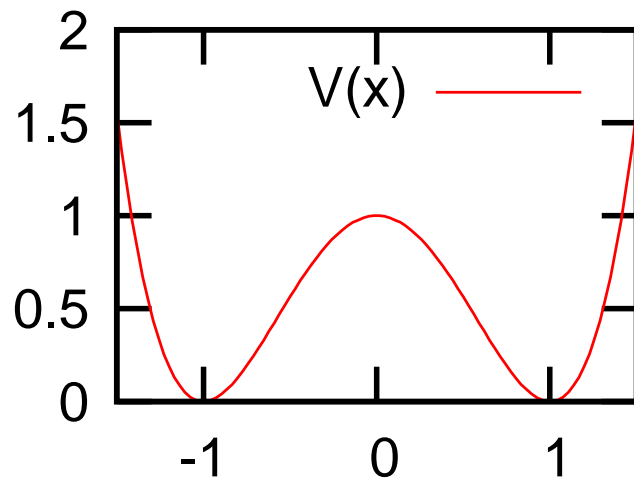
- Si $\nabla \xi \cdot \nabla q \neq 0$, alors $\kappa_\varepsilon = O(1/\varepsilon)$, tandis que $O(1) \leq \rho_\varepsilon \leq O(1/\varepsilon)$: donc $\kappa_\varepsilon / \rho_\varepsilon \geq O(1)$, et l'estimation obtenue ne permet pas de conclure à la précision de la dynamique réduite.

La condition $\nabla \xi \cdot \nabla q = 0$ semble donc importante pour obtenir une dynamique réduite précise.

Temps de résidence et grandes déviations

$$dX_t = -\nabla V(X_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} dW_t \quad \text{dans } \mathbb{R}^n$$

On suppose la condition initiale est un minimum local de V . On s'intéresse au temps de résidence T_{res} dans le puits.



Théorie des grandes déviations: dans la limite basse température ($\beta \rightarrow \infty$):

$$\frac{1}{\beta} \ln T_{\text{res}} \longrightarrow \Delta V = \text{barrière d'énergie à franchir pour sortir du puits}$$

En pratique, ΔV très difficile à calculer (grande dimension).

- Lorsque X est distribué selon $d\mu = Z^{-1} \exp(-\beta V(X)) dX$, la coordonnée réduite $\xi(X)$ est distribuée selon la mesure $\exp(-\beta A(z)) dz$.
- Ainsi, en temps long, X_t solution de

$$dX_t = -\nabla V(X_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} dW_t$$

est distribuée selon $d\mu$, et $\xi(X_t)$ est distribué selon $\exp(-\beta A(z)) dz$.

- La tentation est forte d'approcher $\xi(X_t)$ par u_t , solution de

$$du_t = -A'(u_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} dB_t$$

- En appliquant la théorie des grandes déviations, on obtient

$$\frac{1}{\beta} \ln T_{\text{res}} \sim \Delta A, \quad \text{calculable en pratique car on est en petite dimension}$$

- d'où l'idée de calculer A , d'où ΔA et les temps moyens de résidence.

- La dynamique réduite est

$$dz_t = b(z_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} \sigma(z_t) dB_t$$

Ce n'est en général pas la même chose que

$$du_t = -A'(u_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} dB_t$$

Jusqu'à quel point ces deux dynamiques diffèrent?

- Dans le cas $V_\varepsilon(X) = V_0(X) + \frac{1}{\varepsilon} q^2(X)$, et en 2D, il semble qu'un bon choix de ξ soit tel que

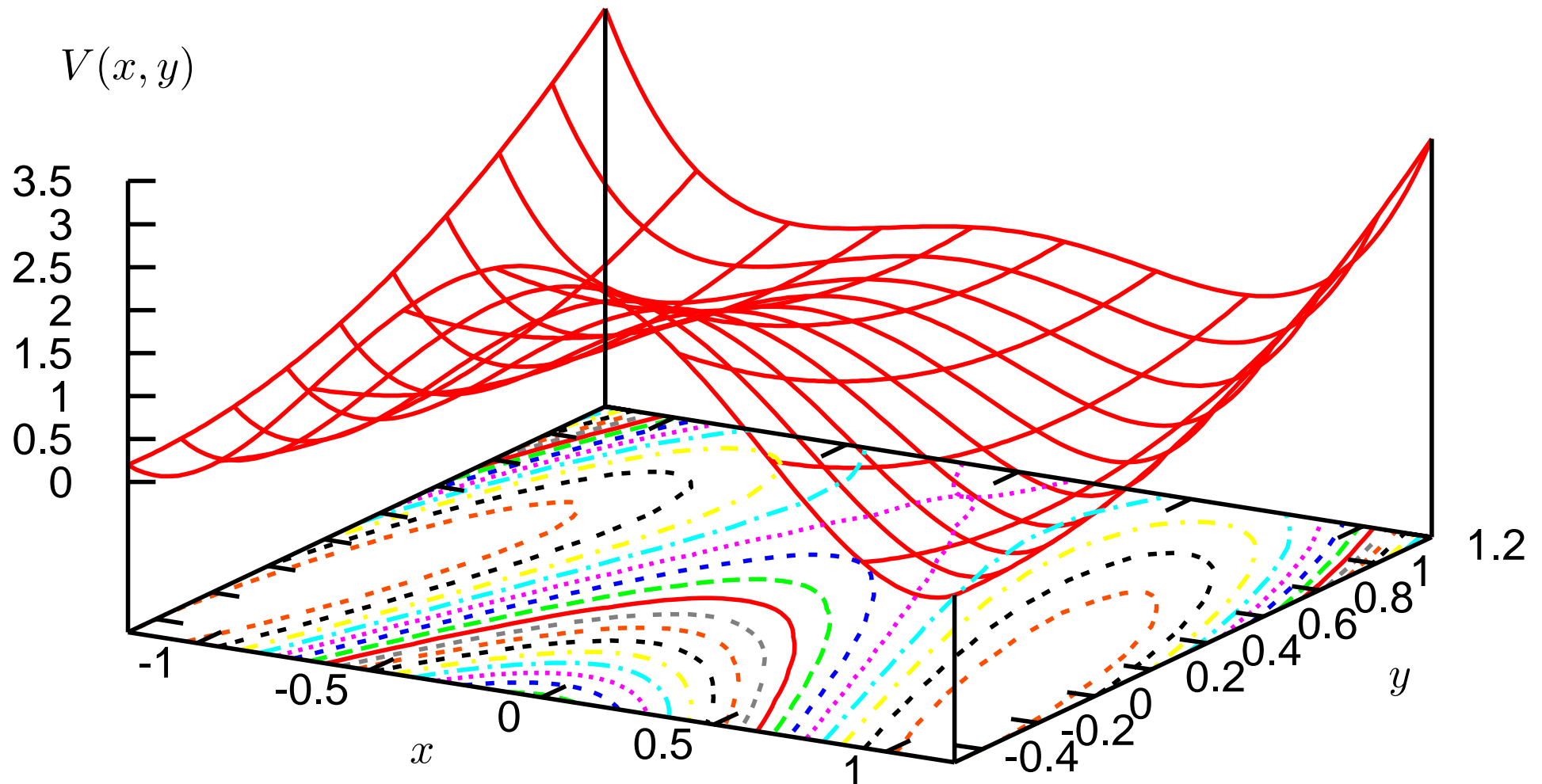
$$\nabla \xi \cdot \nabla q = 0$$

Cela conduit à une bonne estimation sur les marginales en temps.
Implications plus fortes?

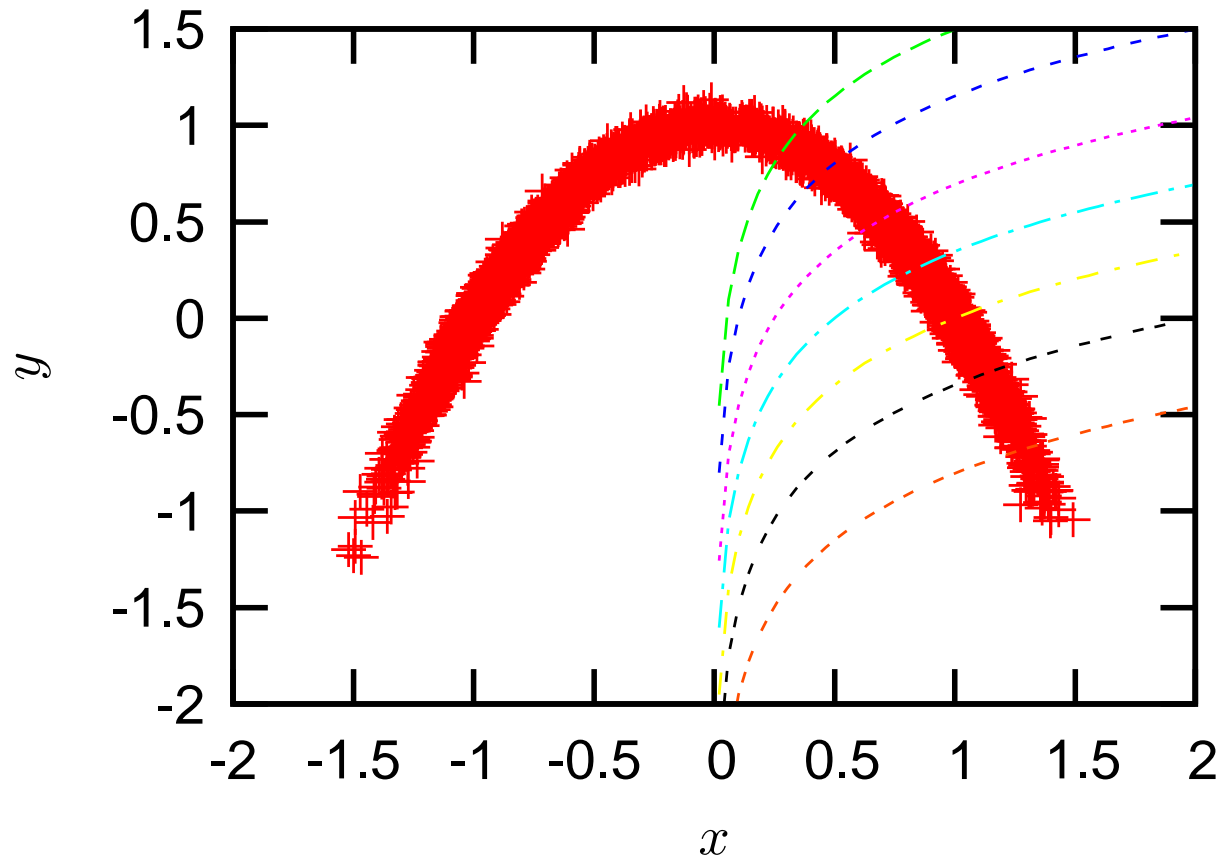
Un cas numérique très simple

$$V(x, y) = (x^2 - 1)^2 + (y + x^2 - 1)^2$$

Deux puits $V(\pm 1, 0) = 0$, un point-selle $V(0, 1) = 1$.



Deux coordonnées réduites possibles



$$V_\varepsilon(x, y) = (x^2 - 1)^2 + \frac{1}{\varepsilon}(x^2 + y - 1)^2 = V_0(x, y) + \frac{1}{\varepsilon}q(x, y)^2$$

Deux coordonnées réduites: $\xi_1(x, y) = x$, $\xi_2(x, y) = x \exp(-2y)$

$$\nabla q \cdot \nabla \xi_1 \neq 0, \quad \nabla q \cdot \nabla \xi_2 = 0$$

Pour chaque coordonnée réduite, ξ_1 et ξ_2 :

- on définit le puits de droite comme $\{(x, y); \xi(x, y) > \xi_{\text{seuil}}\}$
- on génère un ensemble de **conditions initiales**, dans le puits de droite, et distribuées selon la mesure de Gibbs
- partant de chacun de ces (x_i, y_i) , on suit la **dynamique complète** jusqu'à ce que le puits de gauche $\{(x, y); \xi(x, y) < -\xi_{\text{seuil}}\}$ soit atteint; on calcule ainsi un **temps de résidence de référence**
- partant de $z_{t=0} = \xi(x_i, y_i)$, on intègre d'une part la dynamique réduite

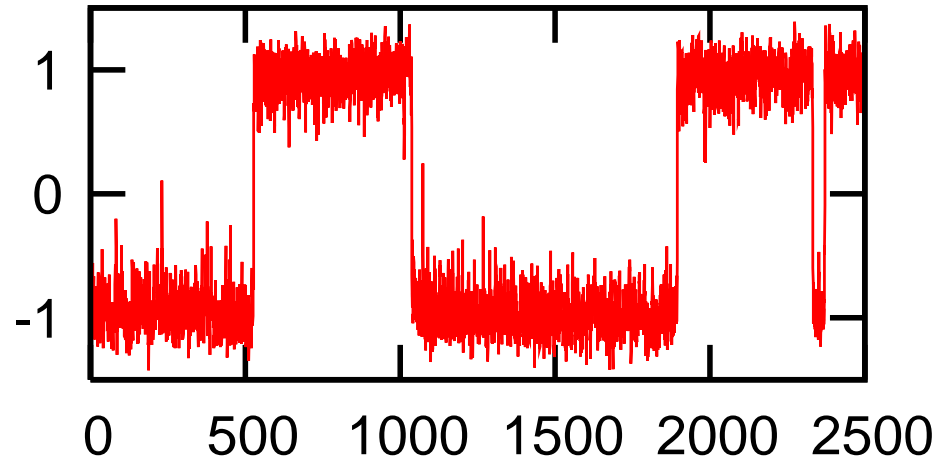
$$dz_t = b(z_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} \sigma(z_t) dB_t,$$

d'autre part la dynamique définie par A' ,

$$du_t = -A'(u_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} dB_t,$$

ce qui donne les temps de résidence des modèles réduits.

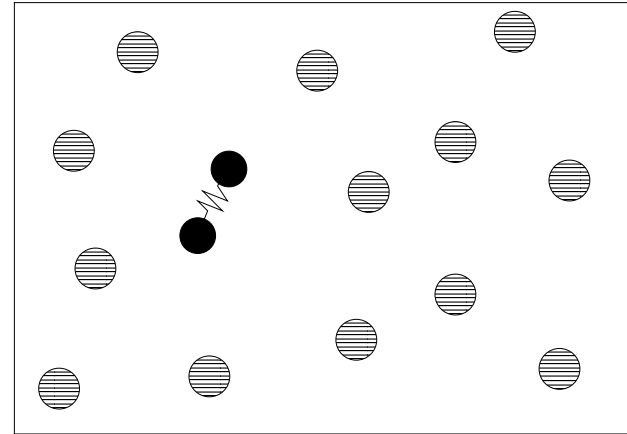
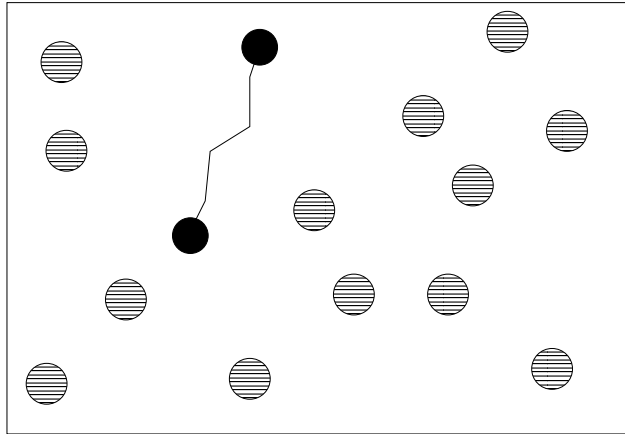
Résultats numériques ($\varepsilon = 0.01, \beta = 3$)



Coordonnée réduite	dyn. complète	dyn. réduite	dyn. via A'
$\xi_2(x, y) = x \exp(-2y)$	32.5 ± 0.5	32.7 ± 0.5	6.4 ± 0.3
$\xi_1(x, y) = x$	31.6 ± 0.5	24.4 ± 0.4	24.4 ± 0.4

Pour obtenir des temps de résidence corrects, il semble qu'il faille choisir la "bonne" dynamique, avec la "bonne" coordonnée réduite.

Un exemple en dimension plus grande: dimère dans un solvant



- solvant-solvant, solvant-monomère: LJ tronqué sur $r = \|x_i - x_j\|$:

$$V_{WCA}(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - 2 \frac{\sigma^6}{r^6} \right) \text{ si } r \leq \sigma, 0 \text{ sinon (potentiel de répulsion)}$$

- monomère-monomère: **double puits** sur $r = \|x_1 - x_2\|$

Coordonnée réduite: la distance $\|x_1 - x_2\|$ entre les deux monomères

β	dyn. complète	dyn. réduite	dyn. via A'
0.5	262 ± 6	245 ± 5	504 ± 11
0.25	1.81 ± 0.04	1.68 ± 0.04	3.47 ± 0.08

- Nous avons proposé une façon “naturelle” d’obtenir une équation fermée sur $\xi(X_t)$, via des **espérances conditionnelles**.
- Dans un cadre général, nous **estimons la précision** de cette dynamique réduite, en terme de lois à un instant donné.
- Résultats numériques **encourageants** dans des cas plus généraux.

F. Legoll, T. Lelièvre, *Effective dynamics using conditional expectations*,
Arxiv preprint 0906.4865

- Comment choisir une bonne coordonnée réduite ξ ?
- Cas multi-dimensionnel: $\xi \in \mathbb{R}^d$
- Prendre comme dynamique de départ l'équation de Langevin

$$dX_t = P_t, \quad dP_t = -\nabla V(X_t) dt - \gamma P_t dt + \sqrt{2\gamma\beta^{-1}} dW_t$$

plutôt que sa version amortie:

$$dX_t = -\nabla V(X_t) dt + \sqrt{2\beta^{-1}} dW_t$$

On peut écrire une dynamique réduite. Estimations? (hypo-ellipticité).

- Question de limite thermodynamique.

Un grand merci à

- Eric Cancès, Matthew Dobson, Claude Le Bris, Tony Lelièvre, Kimiya Minoukadeh, Gabriel Stoltz ([Ecole des Ponts](#))
- Stefano Olla ([Dauphine](#))
- Brad Dickson, Paul Fleurat-Lessard ([ENS Lyon](#))
- Cosmin Marinica, François Willaime ([CEA](#))



Molecular and
Multiscale Modeling



ENPC

